Jahrgang II **Heft 3/4**
1924 Seite 29—72

MIKROCHEMIE

Zeitschrift für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Redaktion: **Dozent Dr. Rob. Strebinger.**
Eigentümer und Herausgeber: **Ing. J. Hellmann.**

Redaktion und Administration: **Wien, XIX/$_2$ Eroicagasse 19.**
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFFERT (Wien), Professor G. DENIGÉS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Wien), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Dozent G. KLEIN (Wien), Prof. Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Dozent L. KOFLER (Wien), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Dozent H. LIEB (Graz), Professor R. MARESCH (Wien), Dr. A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Sendai, Japan), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Dozent V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dr. H. PETTERSSON (Goeteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Prof. R. ZSIGMONDI (Göttingen)

Inhalt:

Originalabhandlungen:

	Seite
L. Rosenthaler: Kleine mikrochemische Beiträge	29
Artur Pietschmann: Zum mikrochemischen Nachweis der Senföle	33
Wolfgang Pauli: Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde	47
F. Emich: Ueber die Fortschritte der Mikrochemie	52
Referate	70

Bücherschau.

Die Zeitschrift erscheint in zwangloser Folge, mindestens sechsmal im Jahre, aber in Heften von verschiedenem Umfange.

Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.

Institut für wissenschaftl. Präzisionsmechanik

Gegründet 1874. JOS. NEMETZ Gegründet 1874.

Wien, V/1 Sonnenhofgasse Nr. 4. Tel. 79142.

Mikrochemische Wagen

Präzisionswagen mit automatischer Bruchgramm- und ganzer Grammauflegung **Patent Nemetz,** Reiterverschiebung und Auflegung **Patent Nemetz.** — Alle Spezialwagen.

Konstruktionsbureau für wissenschaftliche Apparate mit Laboratorium zur Überprüfung derselben.

Alle Apparate und Reagenzien für **mikrochemische** Untersuchungen.

Reagenzien für die Tüpfel- u. Farbreaktionen nach F. Feigl.

Indikatoren zur Bestimmung der Wasserstoff-Jonen.

Preisliste 1924 kostenlos.

PAUL HAACK

WIEN, IX/3 GARELLIGASSE Nr. 4.

TELEPHON Nr. 22025 Postspark.-Konto 48473

Alle Apparate für Mikroanalyse nach Prof. Pregl.

Chemische und bakteriologische Apparate.

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei und Laboratoriumsutensilien.

Konstruktionsbureau zur Ausarbeitung neuer Apparaturen.

Originalabhandlungen.

Kleine mikrochemische Beiträge.

Von L. Rosenthaler, Bern.

II. Mitteilung[1]).

Neue Kristallfällungs-Reaktionen für K, NH_4 u. Mg.

In einer früheren Mitteilung[2]) habe ich darauf aufmerksam gemacht, daß die Fällungsmittel für Kalium und Ammonium gleichzeitig Alkaloidfällungsmittel sind. Umgekehrt soll jetzt gezeigt werden, daß sich unter den sogenannten Alkaloidfällungsmitteln solche befinden, die zum Nachweis von Alkalien herangezogen werden können. Solche Stoffe sind u. a. Silikowolframsäure, eine Anzahl von Nitrophenolen und Sulfosäuren. Auch von der hier ebenfalls verwendeten α-Oxynaphthoësäure läßt sich zeigen, daß sie Fällungen mit manchen Alkaloiden gibt. Die Ausdehnung der Untersuchung auf Magnesium ging aus dem Wunsch hervor, neue Kristallfällungen dafür zu finden, da die Fällung als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia in der Regel nicht zu gut ausgebildeten Kristallen führt.

Von Silikowolframsäure wurde eine 10%ige Lösung verwendet, von benzolsulfosaurem Natrium, α-naphthalinsulfosaurem Natrium u. o-Nitrophenol-Natrium je die gesättigte wässrige Lösung; von den übrigen Stoffen wurde soviel zu einer 2%igen Sodalösung gefügt, als in Lösung ging.

Die in der folgenden Tabelle beschriebenen Reaktionen wurden so ausgeführt, daß ein auf der makroanalytischen Wage nicht mehr wägbares Körnchen von Kaliumchlorid, Ammoniumchlorid oder Magnesiumsulfat in ein Tröpfchen des Reagens gebracht wurde. Beschrieben werden nur diejenigen Reaktionen, bei denen so ohne weiteres (also nicht erst beim Verdunsten) eine Fällung eintrat.

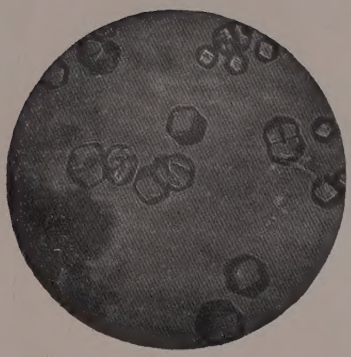
[1]) Vorgehende Mitteilung s. diese Ztschr. I, S. 47, (1923). Nachgetragen sei, daß die Verwendung einer Salpetersäure enthaltenden Silbernitratlösung zum Nachweis von Oxalsäure neben anderen Pflanzensäuren zuerst von W. Plohl (Ztschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie 37. 130) beschrieben wurde.

[2]) Schweizer Apothekerztg. 61 (1923) Nr. 10.

Reagens	K	NH_4	Mg
Benzolsulfosäure.			Lebhaft polarisierende anscheinend rhombische Tafeln und Prismen, seltener Sterne aus kleinen Prismen.
a-Naphtalinsulfosäure.	Von dem Aggregat, in das sich das Körnchen verwandelt, lösen sich Körnchen, Sphärokristalle, Drusen oder Garben los, zumeist aus feinen Nädelchen bestehend.	Sphärokristalle und Büschel sehr feiner Nadeln.	Erst Büschel aus Nadeln, später auch Rauten, teils vereinzelt, teils in Büscheln.
a-Oxynaphthoësäure.	Strauchartig verzweigte Fäden oder Büschel von Spießen.	Spieße und breite Stäbe.	Sphärokristalle und Drusen, aus deren Rand spieß- oder stabförmige Einzelkristalle hervorwachsen können.
o-Nitrophenol.		Spieße und breite Stäbe.	Zuerst Körnchen, dann Büschel und Drusen von Nädelchen.
p-Nitrophenol.	Um den Kristall bilden sich zunächst Körnchen u. Tröpfchen, später treten Kristalle (Platten, Spieße u. dgl.) auf.	Amorpher, bei sehr geringer Menge wieder verschwindend. Niederschlag; daneben lange Einzelkristalle, die ebenfalls wieder in Lösung gehen können.	Zuerst Körnchen u. Büschel aus Stäben, später manchmal sechseckige Blättchen, Prismen und Pyramiden.
2,4-Dinitrophenol (i).	Büschel langer Nadeln.	Büschel langer Stäbe.	
2.6-Dinitrophenol (i).	Tieforangefarbene Stäbe zum Teil in Büscheln.	Hellgelbe breite Spieße z. Teil in Büscheln.	Stäbchen, die sich wieder lösen.
Trinitro-m-kresol.	Büschel aus Nadeln dann Prismen.	Büschel aus (teilweise gewundenen) Nadeln.	
Trinitroresorzin.	Büschel aus Nadeln, kugelig oder verzweigt.	Federn, Platten, Bänder und Spieße zum Teil gebogen.	
Silikowolframsäure.	Büschel aus Nadeln und Stäben.	Rhombendodekaeder und Würfel z. Teil in Zwillingskristallen und größeren Aggregaten.	

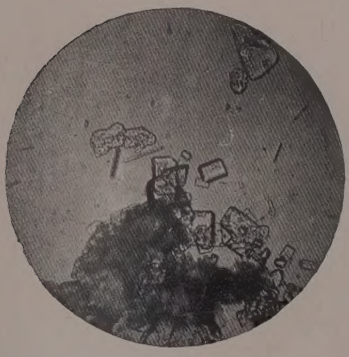
Siehe Tafel I.

Tafel I.

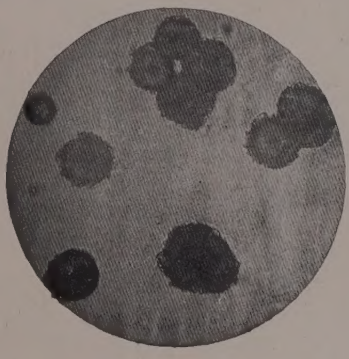


Silikowolframsaures Ammonium.

Silikowolframsaures Kalium.



Benzolsulfosaures Magnesium.



α-Oxynaphthoësaures Magnesium.

1,2-Dinitrophenol (6)-Kalium.

Trinitroresorzin-Kalium.

Zu diesen Reaktionen sei noch folgendes bemerkt:

1. Die Erfassungsgrenze ist verschieden, je nachdem man ein Körnchen der Substanz verwendet oder etwa den Rückstand einer Lösung mit dem Reagens versetzt; sie ist im ersten Falle wesentlich größer, da das Reagens mit der sehr konzentrierten Lösung der Substanz reagieren kann. Man sieht bei dieser Ausführungsart manchmal Fällungen, die sich nachher wieder lösen, Erscheinungen, die bei der zweiten Art der Ausführung natürlich nicht zur Beobachtung gelangen.

In einigen Fällen wurden die Körnchen, die zu den Reaktionen verwendet wurden, gewogen. So gaben noch 0,05 mg Kaliumchlorid eine Fällung mit Trinitroresorzin, 0,04 mg desselben Körpers eine Fällung mit 1,2-Dinitrophenol (6), 0,02 mg Magnesiumsulfat mit benzolsulfosaurem Natrium und 0,04 mg desselben Körpers mit α-oxynaphthoësaurem Natrium. Die Erfassungsgrenze ist aber gewiß damit in keinem dieser Fälle noch erreicht [1]).

2. Mn und Zn geben mit benzolsulfosaurem Natrium ähnliche Fällungen, wie Mg. Da auch Ca und Sr damit kristallinische Fällungen wenn auch anderer Art geben, so empfiehlt es sich die Reaktion mit der Flüssigkeit anzustellen, die man bei Einhaltung des üblichen Ganges nach Entfernung der Erdalkalien erhält. Man kann dann etwa einen Tropfen davon auf einem Objektträger zur Trockene dampfen und mit dem Rückstand die Reaktion anstellen. Die Alkalien stören nicht (nur durch Natrium könnte eventuell eine Ausfällung des Reagens stattfinden). [2]) Beispielsweise trat die Reaktion noch mit dem Rückstand von 0,05 ccm einer Lösung ein, die 0,1 g Magnesiumsulfat und je 1 g der Nitrate des Kaliums, Natriums und Ammoniums in 10 ccm Wasser gelöst enthielt.

3. Auch bei Benützung der anderen erwähnten Stoffe als Reagentien auf Alkalien und Magnesium empfiehlt es sich, andere Stoffe vorher abzutrennen, da die Reagentien noch mit manchen anderen Stoffen Fällungen geben.

[1]) In einigen Fällen hatte ich den Eindruck, daß das Anion auf die Empfindlichkeit der Reaktion von Einfluß ist. Diese Frage soll noch näher geprüft werden.

[2]) Auf die Ausfällung des in einer gesättigten Lösung enthaltenen Salzes durch Zusatz eines der Jonen läßt sich allgemein ein Nachweis des letzteren begründen.

4. Die Reaktionen mit Silikowolframsäure sind dadurch bemerkenswert, daß sie — im Gegensatz zu dem für andere mikrochemische Reaktionen Bekannten — bei Kalium und Ammonium zu gänzlich verschiedenen Kristallformen führen.

5. Von den angeführten Reaktionen sind für die analytische Praxis am geeignetsten die Reaktionen der Benzolsulfosäure mit Magnesium und der Silikowolframsäure mit Kalium und Ammonium.

Mit Benzolsulfosäure ließ sich Mg (als Chlorid) noch neben der fünzigfachen Menge Kalium- oder Ammoniumchlorid nachweisen. Weniger empfindlich ist der Nachweis neben Natriumsalzen, da damit das Reagens ausgefällt wird. Doch gelang es noch Magnesiumchlorid neben der zehnfachen Menge Natriumchlorid nachzuweisen, ebenso in einem Gemisch der jeweils zehnfachen Menge von Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid. Die Auffindung des Mg wird in allen diesen Fällen durch Benützung des Polarisationsmikroskops erleichtert.

Mit Silikowolframsäure ließ sich NH_4 noch in einem Gemisch von Ammoniumchlorid mit der hundertfachen Menge Natriumchlorid nachweisen; in einem Gemisch von Kaliumchlorid mit der zehnfachen Menge Natriumchlorid ergab jedoch dasselbe Reagens nur vereinzelte Stäbe, vielmehr traten Tafeln und Prismen auf. Dagegen traten die typischen Kristalle des Kalium-Silikowolframats gut auf in einer Mischung von Kaliumchlorid und der zehnfachen Menge entwässertem Magnesiumchlorid. In einer Mischung gleicher Teile Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid trat sowohl die Reaktion des K als die des NH_4 ein; dagegen waren in einer Mischung gleicher Teile der Chloride des Kaliums, Natriums und Ammoniums nur die Würfel der NH_4-Verbindung zu beobachten.

Alle diese Versuche wurden so ausgeführt, daß Teilchen der Mischungen in einen Tropfen Reagens gebracht wurden.

Weniger geeignet zur Analyse als Benzolsulfosäure und Silikowolframsäure erwiesen sich die in der Tabelle genannten Nitrophenole, umsomehr als sie auch mit Na leicht Kristallfällungen geben.

Herrn Chemiker Elser bin ich für die Anfertigung der Photographien zu Dank verpflichtet.

Zum mikrochemischen Nachweis der Senföle.

Ihre Verbreitung und ihr Vorkommen in den Pflanzen.

Aus dem pflanzenphysiolog. Institute der Wiener Universität.
Nr. 211 der II. Folge.

Von pharm. Mr. Artur Pietschmann.

Als Senföle bezeichnet man die Ester der frei nicht bekannten Isothiocyansäure H-N-C-S, die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Säure durch aliphatische oder aromatische Reste entstehen (Allylisothiocyanate). Die Senföle treten in den Pflanzen nicht frei auf, sondern werden aus Glykosiden durch Fermentwirkung (z. B. durch Myrosin) abgespalten.

Das Vorkommen der Senföle erstreckt sich hauptsächlich auf Cruciferae, doch führen auch einige Resedaceae, Capparidaceae, Tropaeolaceae und Phytolaccaceae derartige, senfölabspaltende Glykoside.

Senfölglykoside mit bekannter Konstitution sind: [1])

Das Sinigrin (in Brassica nigra),

$C_{10} H_{16} K N S_2 O_2$, Glukotropaealin (in Trapaeoleum majus), $C_{14} H_{18} K N S_2 O_9$, Glukonasturtiin (in Nasturtium officinale und Barbaraea praecox), $C_{15} H_{20} K N S_2 O_9$, und das Sinalbin (in Sinapis alba). $C_{30} H_{42} N_2 S_2 O_{15}$.

Das weitaus wichtigste ist das Sinigrin, dessen Spaltungsprodukte aus der folgenden Reaktionsgleichung ersichtlich sind.

$$\begin{array}{l} \text{O-S O}_2\text{ O K} \\ | \\ \text{C-S-C}_6\text{ H}_{11}\text{ O}_5 \\ | \\ \text{N-CH}_2\text{ . CH . CH}_2 \end{array} + \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{O H} \end{array} = \text{C}_6\text{ H}_{12}\text{ O}_6 + \begin{array}{l} \text{C=S} \\ | \\ \text{N-CH}_2\text{ . CH . CH}_2 \end{array} + \text{KHSO}_4$$

Sinigrin — Glykose — Allylsenföl — Kaliumbisulfat.

Glukotropaeolin spaltet beim Zerfall Benzylsenföl, S C N-CH_2 . $C_6 H_5$ ab, Glukonasturtiin liefert Phenylaethylsenföl, S C N-CH_2-CH_2-$C_6 H_5$.

Abweichend verläuft die Spaltung des Sinalbins. Die dabei auftretenden Spaltungsprodukte sind: d-Glukose, saures Sinapinsulfat und Sinalbinsenföl, SCN-CH_2 . $C_6 H_4$ OH.

Der Nachweis der Senföle in den Pflanzen wurde bisher fast ausschließlich auf makrochemischem Wege ausgeführt. Eine exakte mikrochemische Reaktion war bis jetzt nicht bekannt [2]).

---

[1]) Tschirch: Handbuch der Pharmakognosie, 1917, II. Bd. S. 1481/82 (Senfölglykosiddrogen).

[2]) Molisch, Mikrochemie der Pflanze, 2. Aufl. 1921, S. 140.

Es war das Hauptziel vorliegender Arbeit, eine Methode ausfindig zu machen, die den mikrochemischen Nachweis der Isothiocyansäureester in den Pflanzen ermöglichen würde.

Aeltere histochemische Arbeiten.

Wie Molisch bemerkte[1]), führten seine Versuche, das Rhodanallyl(-Allylsenföl) in Schnitten mikrochemisch nachzuweisen, zu keinen brauchbaren Resultaten.

Solla[2]) machte bei histochemischen Untersuchungen über Früchte und Samen von Cruciferen folgende Beobachtungen: Nach der Behandlung von Schnitten mit wässeriger Jodlösung und Auswaschen mit Alkohol, traten aus den Zellen Kügelchen verschiedener Größe heraus, die mit Eisenchlorid eine intensiv rötliche Färbung annahmen. — Wurden ferner Schnitte einige Zeit in Brechnußtinktur und hierauf in Jodtinktur gelegt, so kam es zur Ausscheidung winziger, rotbrauner Kügelchen. Beim Hinzufügen von einem Tropfen Salzsäure färbte sich ein ungefärbt gebliebener Teil der Fettkügelchen hochgelb. Beide Reaktionen bezog nun Solla auf das Senföl. Molisch wies jedoch schon darauf hin[3]), daß die beiden Reaktionen, wie sich bei eingehender Prüfung zeigte, nicht brauchbar sind.

Guignard[4]) versuchte zum histochemischen Nachweis des Sinigrin, bezw. seines Spaltungsproduktes, des Allylsenföles, die Färbung des ätherischen Oeles mit Alkannatinktur zu benützen: das fette Oel wird aus den Schnitten (Rettichwurzel) durch Aether entfernt, das Sinigrin bleibt dabei ungelöst, das Myrosin wird jedoch fixiert und unwirksam gemacht. Die Schnitte gelangen nun in eine Myrosinlösung[5]), wodurch das Sinigrin gespalten wird. Das austretende Senföl kann nun mit einer schwach alkoholischen Alkannalösung gefärbt werden (Rotfärbung der Tropfen).

Das Sinigrin soll danach im Rinden-, Bast- und Holzparenchym diffus verteilt vorkommen.

Die Färbemethode kann natürlich keine sicheren Resultate liefern und kann als eindeutige mikrochemische Reaktion wohl nicht, in Betracht kommen.

---

[1]) Molisch. Grundriß einer Histochemie der pflanzl. Genußmittel, Jena, 1891, S. 33.

[2]) Solla: Ueber zwei, wahrscheinlich mikrochem. Reaktionen auf Schwefelcyanallyl, Bot. Zentralbl. 1884, Bd. XT, S. 342, 185.

[3]) vide 1—4: *a)* Molisch: Mikrochem. d. Pfl., 2. Aufl. 1921; *b)* Tunmann: Pflanzenmikrochem. 1913, S. 393.

[4]) Kalter wässeriger Auszug aus Samen von Sinapis alba.

[5]) K. Peche: Mikrochem. Nachw. des Myrosins. Berichte der deutschen botan. Ges., Bd. 31, S. 458.

Peche[6]) war im Zusammenhang mit Untersuchungen über den mikrochemischen Nachweis des Myrosins bemüht, das Sinigrin lokalisiert nachzuweisen. Er verwendete dazu Osmiumsäure, (1%), Silbernitrat und eine Sodapermanganatlösung, deren Reduktion das Glykosid anzeigen sollte. Unter Voraussetzung der Richtigkeit der Annahme, daß sich diese Reaktionen tatsächlich auf das Sinigrin beziehen, stellte Peche folgende Lokalisation des Glykosides in der Rettichwurzel fest: die Glykosidzellen finden sich in der Rinde hauptsächlich in der Nähe der Gefäßbündel. Die Rinde ist viel reicher an Glykosiden als die anderen Gewebe. Im Parenchym kommt das Sinigrin nicht diffus verteilt vor, sondern in besonderen Idioblasten. Auch diese Reaktionen sind noch unsicher.

Eigene mikrochemische Untersuchungen.

Die folgenden Untersuchungen bezogen sich auf die Allylisothiocyanate, R.N-C-S, wobei im allgemeinen die Allylgruppe unberücksichtigt blieb. Die Reaktionen wurden mit synthetischen Senföl (Isothiocyanallyl) ausgeführt. Kleine Stücke chemisch reinen Filtrierpapieres und dünne Hollundermarkschnitte wurden mit Senföl durchtränkt und mit den Reagenzien behandelt, oder Senföl rein oder in verdünnter alkoholischer Lösung am Objektträger in Tropfenform der Untersuchung unterworfen.

Von den bis jetzt bekannten makrochemischen Reaktionen auf Senföle konnten bei eingehender Prüfung nur die Allylthioharnstoff- und die Phenylhydrazinreaktion für die mikrochemische Methode verwendet werden.

Die Allylthioharnstoffreaktion.

Erwärmt man einen Teil Allylsenföl mit zwei Teilen konzentrierter Ammoniakflüssigkeit und verwahrt in einem verschlossenen Gefäß, so kristallisiert die Flüssigkeit 1—2 Stunden nach dem Erkalten meist bis auf einen geringen Rest aus. Die erhaltenen Kristalle, die einen milden, lauchartigen Geruch besitzen, sind Allylthioharnstoff (Thiosinamin).

$$NH.CH_2.CH,CH_2.CS.NH_2.$$

In der Kälte erfolgt die Umsetzung erst nach einigen Stunden. Beschleunigt wird die Reaktion durch Alkoholzusatz.

[6]) Vgl. Molisch: Mikrochemie, 1921, 2. Aufl. S. 321.

Wird ein mit Senföl getränkter Hollundermarkschnitt mit einigen Tropfen NH_3 am Objektträger (+ Deckglas) vorsichtig erwärmt, so entstehen nach dem Verdunsten und Erkalten kristallinische Massen, blättrige oder säulenförmige Kristalle. Auch durch Einwirkung von NH_3-Dämpfen durch mehrere Stunden kann man Kristalle erhalten.

Eigenschaften und Kristallformen des Thiosinamins:

Thiosinamin bildet bei 74° [1]) schmelzende farblose Kristalle, die in Wasser leicht, sehr leicht in Alkohol und Aether, in Glyzerin in der Kälte kaum löslich sind. Die Kristallformen des Thiosinamins sind sehr verschiedenartig, monoklin [2]) oder rhombisch [3]).

Geschmolzenes und wieder auskristallisierendes Thiosinamin [4]) gibt blättrige oder ästige Formen. Aus Wasser, sehr schön aus Bromwasser, entstehen lange, oft gestufte Säulen. Sehr feine Kristallformen liefert 96%iger Alkohol (reich verzweigte, büschelige Kristallmassen). Die Art der Kristallbildung hängt sehr vom Grad der Konzentration der Allylthioharnstofflösung ab. Aus stark verdünnten Lösungen kristallisiert Thiosinamin nur in Gestalt kleiner scholliger Stücke aus, meist ohne konstante Form. Läßt man 1 bis 2 Tropfen einer 0.05% Lösung am Objektträger auskristallisieren, so entwickeln sich noch deutliche, lange, ästige Kristalle. Eine 0.03% Verdünnung (H_2O-Lösung) liefert noch erkennbare Formen, während bei 0.01% die unterste Grenze für die Erfassung (1 : 10.000) ist. — Organische Verunreinigungen können störend die Kristallbildung beeinflußen.

Thiosinamin gibt folgende mikrochemische Reaktionen:
$HgCl_2$ (wässerige 5% Lösung) erzeugt dichten, körnigen, weißen Niederschlag. (Calomel?)

$CuSO_4$ (wässerige Lösung) gibt bei gelindem Erwärmen einen weißen, körnigen Niederschlag. Bei größeren Mengen Thiosinamin entstehen auch Nadeln.

Platin- und Goldchlorid (1%) geben einen gelben, dichten körnigen Niederschlag, ohne Kristallbildung.

---

[1]) Beilstein: Handbuch der organ. Chem., 1886, I. Bd., S. 1068.
[2]) Schabus: Handbuch der org. Chem., 1854, I. Bd., S. 1068.
[3]) Keferstein: Handbuch der org. Chem., 1856. I. Bd., S. 1068.
[4]) Für die folgenden mikrochemischen Untersuchungen über Thiosinamin wurde Original-Merck-Präparat verwendet.

Bromprodukt: [5])

Läßt man Bromdämpfe auf Thiosinamin, in etwas Glyzerin oder Alkohol gelöst, durch 24 Stunden einwirken (Glasringverfahren), so erhält man farblose oder bräunliche Sphärokristalle. Besser und sicherer gelingt jedoch die Probe, wenn man Thiosinamin direkt in eine alkoholische Bromlösung einführt. Zur Ausführung der Reaktion bringt man einige Körnchen Substanz auf den Objektträger, fügt einen Tropfen einer konzentrierten alkoholischen Rromlösung (1 Teil Brom auf 2—3 Teile 90% Alkohol) hinzu und legt das Deckglas auf. Erwärmen ist nicht angezeigt. Nach 4—6 Stunden, oft auch erst später, kann man deutliche, bräunliche Sphärite verschiedener Größe beobachten. Die Kristalle zeigen ringsum meist einen feinen Haarfilz oder einen Stachelkranz. Die Ausbildung der Sphärokristalle unterbleibt, wenn man zu wenig Thiosinamin zur Reaktion verwendet. Es kommt dann höchstens zur Ausbildung undeutlicher, scholliger Formen. Die Kristalle lösen sich in Wasser und Weingeist. Führt man Platinchlorid (1%) im Ueberschusse unter das Deckglas ein, so färben sich die Sphärokristalle goldgelb. Nach einigen Stunden bilden sich, besonders am Deckglasrande, lebhaft orangerot gefärbte, schuppenförmige, oder abgerundete Plättchen.

$AgNO_3$.

Allylthioharnstoff gibt beim Erwärmen mit Silbernitratlösung von saurer Reaktion einen weißen Niederschlag von Allylharnstoff, $NH_2 . CO . NH (C_3H_5)$.[6])

Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung[7]):

$$\begin{matrix} NH . C_3H_5 \\ / \\ C = S \\ \backslash \\ NH_2 \end{matrix} + 2\,AgNO_3 + NH_3 = 2\,NH_4NO_3 + CN . NH . C_3H_5 + Ag_2S$$

Neutrale oder ammoniakalische $AgNO_3$-Lösung liefern amorphe, voluminöse schwarze Niederschläge. Bei Anwendung

[5]) $NH_2 . CS . NH . CH_2 CHBr . CH_2 Br$? Beilstein: Handbuch der organ. Chem., 1886, I. Bd., S. 1088.

[6]) Siehe Beilstein, loco citato.

[7]) Nach Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie. 1917, II. Bd., S. 1491.

von schwach salpetersaurer Silbernitratlösung erhält man jedoch einen feinkörnigen Niederschlag, aus dem sich alsbald farblose Nadeln entwickeln. Am besten bewährt sich eine 0.3% Ag NO_3-Lösung mit 5 Tropfen verdünnter Salpetersäure auf 20 ccm Reagens. Die Reaktion gelingt nur dann sehr schön, wenn das Reagens in großem Ueberschuß angewendet wird. Ein Körnchen Thiosinamin erzeugt dann in der Reagensflüssigkeit auf dem Objektträger feine, lange, meist verzweigte Nadelformen, die oft bündel- oder büschelförmig angeordnet sind. Man kann auch eine Thiosinaminlösung verwenden, doch erhält man hier meist nicht so schöne Resultate wie bei der Anwendung fester Substanz, da die für die Kristallbildung günstigsten Konzentrationsverhältnisse weniger leicht erzielbar sind. Bei sehr starker Verdünnung der Allylthioharnstofflösung entstehen die Kristallnadeln erst nach dem Austrocknen. Die Präparate werden nicht erwärmt. Handelt es sich um den Nachweis nur von Spuren Thiosinamin, so unterbleibt das Auftragen eines Deckglases, da das Präparat rascher trocken wird und auch die Kristalle sich besser entwickeln. Vielfach kommt es dann nur zur Ausbildung kurzer Nadeln, die einzeln oder in strahligen Bündeln stehen. Ein Tropfen einer 0.005% Thiosinaminlösung gibt mit einem Tropfen Ag NO_3 Reagens nach dem Eintrocknen noch deutliche Kristallnadeln. Ebenso wie bei der Thiosinaminkristallisation können auch hier Verunreinigungen die Kristallbildung verhindern.

Es ist somit die Möglichkeit gegeben, mit Hilfe der angegebenen Eigenschaften und mikrochemischen Reaktionen Thiosinaminkristalle (bezw. Allylthioharnstoffkristalle, die Allylgruppe bleibt unberücksichtigt) einwandfrei zu identifizieren.

Die Phenylhydrazinreaktion.

Zur Ausführung der mikrochemischen Reaktion verfährt man folgendermaßen: Ein Tropfen reines Phenylhydrazin $C_6 H_5 HN . NH_2$ wird auf dem Objektträger mit einem Tropfen einer alkoholischen Senföllösung vermengt und in dünner Schichte aufgetragen. Im Falle einer Ausscheidung von Phenylhydrazinkristallen wird vorsichtig bis zum Schmelzen erwärmt [1]). Andernfalls legt man die

[1]) Phenylhydrazin bildet eine in der Kälte zu monoklinen Tafeln erstarrende Flüssigkeit. Die Kristalle schmelzen wieder bei 24.1° (Rosenthaler, Nachweis organ. Verbind. 1914, S. 563).

Präparate ohne Erwärmen und ohne ein Deckglas aufzulegen, beiseite. Je nach der Konzentration der Senföllösung entstehen nach 12—24 Stunden Kristalle. Verwendet man eine wässerige Senflösung, so ist ein geringer Zusatz von Alkohol zum Reagenstropfen angezeigt. Die Reaktion ist sehr empfindlich. Ein Tropfen einer 0.00002% Senföllösung gibt noch deutliche Kristalle[2]). Stark verdünnte Lösungen liefern feine, dünne Kurznadeln. Mit zunehmender Konzentration entstehen längere, manchmal verzweigte Nadeln und als besonders kennzeichnende Formen längere, sechsseitige, zugespitzte, farblose, unter dem Mikroskop weiß erscheinende Plättchen, die sich hell von der braunen Phenylhydrazinmasse, in der sie eingebettet liegen, abheben. Die Kristalle lösen sich leicht in Wasser, Glyzerin, Lauge, Chloralhydrat, Benzol, Kresol u. a. Unlöslich sind sie nur in kaltem wie in heißem Alkohol. Die Kristalle lassen sich besonders schön beobachten, wenn man auf das Präparat das Deckglas auflegt und mit 96% Alkohol auswäscht. Die braune Phenylhydrazinmasse löst sich dabei im Alkohol leicht auf, während die Nadeln, oft als verfilztes Kristallskelett, zurückbleiben. Mitunter zerfallen die Nadeln bei der Alkoholbehandlung in kleine, meist quadratische Plättchen.

Die Phenylhydrazinreaktion kann man auch genau nach derselben Methode ausführen, wie sie von Senft für den mikrochemischen Zuckernachweis angegeben wurde[3])

Bringt man auf den Objektträger je einen Tropfen einer 10% Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in Glyzerin und einer 10% Natriumazetatlösung in Glyzerin und vermischt man mit einem Tropfen einer nicht zu stark verdünnten Senföllösung, so entstehen nach einigen Tagen gelbe bis braune Sphärite. Die Reaktion ist jedoch wegen der Aehnlichkeit des Kristallproduktes mit den bei der Zuckerreaktion entstehenden Osazonkristallen zum eindeutigen mikrochemischen Nachweis der Senföle wenig geeignet. Auch bezüglich der Empfindlichkeit steht die Reaktion der erstbesprochenen nach.

---

[2]) Nimmt man das Gewicht eines Tropfens mit ca. 0.05 g an, so entspräche dies einem Gehalt von 0,01 ug (Mikrogrammen) Senföl.

[3]) *a)* Molisch: Mikrochemie, 2. Aufl. 1921, S. 131. — *b)* Tunmann: Pflanzenmikrochemie, Berlin 1913. S. 188.

Nachweis der Senföle im Destillate.

Die Versuche, mit den besprochenen Reaktionen den direkten, lokalisierten Nachweis der Senföle im Gewebe zu erbringen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Es ergab sich jedoch die Möglichkeit, mit Hilfe der Allylthioharnstoff- und der Phenylhydrazinreaktion Senföle im Destillate mikrochemisch exakt nachzuweisen. Mit den beiden Reaktionen können alle flüchtigen [1]) Isothiocyansäreester R . NCS, ohne Rücksicht auf die Allylgruppe, im Destillate festgestellt werden.

Da der Senfölgehalt in Senföl führenden Pflanzen und Organen sehr verschieden ist, schwankt auch die Menge Pflanzensubstanz, die zur Destillation erforderlich ist. Bei Samen genügen oft 0.5 bis einige wenige Gramme, (Brassica nigra enthält z. B. im Samen bis ein Perzent Allylsenföl). Von Stengeln und Blättern dagegen, in denen der Senfölgehalt oft unter 0.01% sinkt, muß eine größere Menge Substanz [2]), etwa 30—40 g destilliert werden. Für Wurzeluntersuchungen genügen im allgemeinen 15—30 g [3]). Das zu prüfende Material bringt man in feinst zerteilter Form in einen geeigneten Glaskolben und übergießt mit der doppelten Menge Wasser. Um die Fermentation zu begünstigen, setzt man eine kleine Menge gestoßener Samen von Sinapis alba oder eine frische Myrosinlösung zu. Nach einer Stunde fügt man einige ccm Alkohol bei und destilliert die Hälfte der Flüssigkeit langsam ab.

Ein kleiner Teil des Destillates kann sofort für die Phenylhydrazinreaktion verwendet werden, der größere Teil wird mit der halben Menge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt und ca. 12 Stunden in gut verschlossenem Gefäße aufbewahrt. Sodann wird im Becherglase bis auf einen kleinen Rest eingeengt. Von dieser Flüssigkeit bringt man 1—2 Tropfen auf einen Objektträger und läßt bei normaler oder ein wenig erhöhter Temperatur verdunsten. Nach Bedarf wiederholt man das Auftragen der Flüssig-

---

[1]) Das Sinalbinsenföl $SCN . CH_2 . C_6 H_4 H_4 . OH$ (in den Samen von Sinapis alba) kann z. B. nicht nachgewiesen werden.

[2]) Die Angaben beziehen sich auf frisches Material.

[3]) Man verwende hauptsächlichst die peripheren Teile der Wurzel, da, wie aus den späteren Untersuchungen hervorgeht, das Rindengewebe viel reicher an Senfölen ist, als der Holzteil.

keitstropfen. Je nach der Konzentration der Lösung entstehen bei Gegenwart von Allylthioharnstoff verschieden geformte Kristallprodukte von denselben Eigenschaften und Reaktionen, wie sie schon weiter oben für Thiosinamin (Allylharnstoff) angegeben worden sind. Zur Erkennung der Kristalle als Allylharnstoff eignet sich, abgesehen von den Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen, besonders die Silbernitratreaktion, auch kann man überdies noch mit Gold- und Platinchlorid prüfen. Die Ausführung der Bromreaktion empfiehlt sich jedoch nur bei reichlichst vorhandenem Allylthioharnstoff.

Beim Nachweis der Senföle mit Phenylhyzadrîn verfährt man nach der oben angegebenen Methode mit reinem Phenylhydrazin.

Mit Verwendung der beiden Reaktionen wurden die Destillate der einzelnen Organe und der Samen — soweit letztere zu erhalten waren — einer Reihe von Pflanzen, meist Cruciferen, untersucht. In folgenden Arten konnte Senföl festgestellt werden: (Tabelle I.)

Einige quantitative Untersuchungeu über das Allylsenföl in Alliaria officinalis und Armoracia lapathifolia.

Die Analysen wurden nach folgender Methode durchgeführt [1]):

Die zu untersuchende, feinst zerteilte Substanz wird gewogen und in einem gut verschließbaren Kolben von 200 ccm Fassungsraum mit 100 ccm Wasser (auf 5—10 g Substanz) von 25—30° C übergossen und unter häufigem Schütteln eine Stunde der Fermentation unterworfen. Um die Glykosidspaltung zu begünstigen, kann man einige ccm einer Myrosinlösung zusetzen. Hierauf gibt man 20 ccm Alkohol hinzu und destilliert vorsichtig die Hälfte ab. Das Destillat wird in einer Vorlage mit 30 ccm konzentriertem

[1]) Berücksichtigte Literatur:

a) I. Gadamer: Ueber die Bestandteile des schwarzen und weißen Senfsamen, chem. Zentralbl. 1897, Bd. I, S. 501/2.

b) idem, Senfölbestimmungen im Senfspiritus, ib. 1899, Bd. II. S. 457.

c) A. Vuillemin: Senfölbestimmungen, ib. 1904, Bd. I, S. 1461.

d) R. Firbas: Zur quantitativen Bestimmung des Senföles, ic. S. 549.

Tabelle I.

Familie	Pflanze	Wurzel				Blätter				Stengel				Samen			
		T	$AgNO_3$	P	Menge	T	$AgNO_3$	P	Menge	T	$AgNO_3$	P	Menge	T	$AgNO_3$	P	Menge
Cruciferae	Lepidium sativum L.	?	?			+	+	+	XX	+	+	+	XX				
	Lipidium draba L.	–	–			+	+	+	X	+	+	+	X				
	Tehlhaspi arvense L.													+	+	+	XX
	Alliaria offic. Andrz.	+	+		XX	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	XXX
	Sisymbrium sinapistrum Cr.	+	+		X	–	–		O	–	–		O				
	Isatis litinuctoria L.	+	+	+	XX												
	Sinapis arvensis L.					+	+	+	X								
	Brassica nigra Koch.													+	+	+	XXX
	Cardaminum nasturtium Much.	+	+	+	X	+	+	+	XX	+	+	+	XX				
	Armoracia lapathifolia Gilib.	+	+	+	XXX	+	+	+	X	+	+	+	X				
	Cardamine amara L.	+	+	+	X	+	+	+	XX	+	+	+	XX				
	Cardamine pratensis L.	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	X				
Resedaceae	Resede luteola L.	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	X
	Reseda lutea L.	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	X	+	+	+	X
Tropaeolaceae	Tropaeolum majus L.	+	+	+	X	+	+	+	XX	+	+	+	XX				
Phytolaccaceae	Petiveria alliacea L.	+	+	+	X	–	–	+	?	+	+	+	X				

[1]) (./.) Abkürzungen: T = Alkylthioharnstoffreaktion, $AgNO_3$ = Prüfung der Alkylthioharnstoffkristalle mit Silbernitrat. P = Phenylhydrazinreaktion. Reaktion: + = positiv. – = negativ. ? = unscharf. — Menge: o = kein. x = wenig, xx = viel, xxx = sehr viel Senföl.

Ammoniak und 10 ccm Alkohol aufgefangen und 12 Stunden stehen gelassen. Etwa vorhandene Knoblauchöle, wie bei Alliaria, werden durch längeres Kochen am Wasserbade vertrieben. Das Destillat wird nun mit überschüssiger ammoniakalischer n/10 $Ag NO_3$ Lösung versetzt, am Wasserbade erhitzt und 24 Stunden im Dunkeln verwahrt. Der entstandene Niederschlag von $Ag_2 S$ wird sodann abfiltriert und das Filtrat mit $HN O_3$ angesäuert. Nun wird mit n/10 Rhodanammoniumlösung, unter Verwendung von Eisenammoniumalaun als Indikator zurücktitriert. Aus der zur Bildung von $Ag_2 S$ verbrauchten Menge Silbernitrat kann nun leicht der Senfölgehalt berechnet werden.

$$C_3 H_5 . NCS + NH_3 = C_3 H_5 . NH . CS . NH_2 = \begin{matrix} NH . C_3 H_5 \\ / \\ C = S \\ \backslash \\ NH_2 \end{matrix}$$

$$C_3 H_5 . NH . CS . NH_2 + 2 Ag NO_3 + 2 NH_3 = 2 NH_4 NO_3 + CN . NH . C_3 H_5 + Ag_2 S$$ [1])

Lokalisationsbestimmungen.

Schon Peche[2]) bemerkte bei seinen Versuchen, das Sinigrin im Gewebe zu lokalisieren, daß das Rindenparenchym viel reicher an Glykosidzellen wäre, als die anderen Gewebe.

Die quantitativen Untersuchungen über die Verteilung des Senföls (bezw. des Senfölglykosides) auf Rinde und Holzteil der Wurzel und des Stengels von Armoracia lapathifolia Gilib und Alliaria officinalis Andz. führten zu folgendem Ergebnisse:

Armoracia lapath., käufliche Wurzel
Rinde: 0,34%, Holzteil: 0,03%

Alliaria offic., stark verholzte Wurzel,
Rinde: 0,10%, Holzteil: 0,00%

Armoracia lapath. Stengel,
Rinde: 0,11% Holzteil: 0,086%.

[1]) Tschirsch: Handbuch der Pharmakognosie, 1917, Bd. II, S. 1491.

[2]) K. Peche: Mikrochemischer Nachweis des Myrosins. Ber. d. deutschen bot. Ges., 1913, Bd. 31, Heft 8, S. 458.

Daraus ist die Tatsache zu entnehmen, daß der Senfölgehalt der Rindenteile, insbesondere von Wurzeln größer ist, als der der Holzteile. wenn auch berücksichtigt werden muß, daß der Senfölgehalt der Organe starken Veränderungen unterworfen ist, wie die anschließenden Analysen zeigen werden.

Der Allysensenfölgehalt von Alliaria officinalis.

Die ersten Untersuchungen über das flüchtige Oel in Alliaria officinalis Andz. stammen aus älterer Zeit und gehen auf Wertheim [1]) und Pleß [2]) zurück.

Das ätherische Oel des Krautes und Samens besteht aus einem Gemenge von Allylsenföl und Knoblauchöl (Allylsulfid). Pleß bestimmte das Mengenverhältnis beider Substanzen im Samen. Danach kommen auf 9 Teile Senföl 1 Teil Allylsulfid, doch ist dieses Verhältnis Schwankungen unterworfen. Nach Abderhalden [3]) soll das in Alliaria officinalis neben Senföl vorkommende Knoblauchöl nicht Allylsulfid, sondern Allyldisulfid sein. Die eigenen Untersuchungen bezogen sich auf den Senfölgehalt (auf $C_3H_5.NCS$ berechnet) der Wurzel, Blätter und Samen von Alliaria officinalis in vier verschiedenen Entwicklungsabschnitten, von der noch Blüten tragenden Pflanze, ohne Fruchtansatz bis zum Stadium völliger Samenreife [4]).

Die Resultate sind in Tabelle II enthalten.

Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, daß der Senfölgehalt mit zunehmendem Alter in Wurzel und Blättern immer geringer wird, im Samen aber mit fortschreitender Reifung zunimmt. Es ist daher eine Wanderung der Senfölglykoside in dieser Richtung anzunehmen.

---

[1]) Th. Wertheim: Ueber das flüchtige Oel der Alliaria offic. Analen der Chemie und Pharmazie, Heidelberg, 1844, Bd. 52, S. 52.

[2]) Fr. Pleß: Analen der Chemie und Pharmazie, Heidelberg, 1846, Bd. 58, S. 39.

[3]) *a)* Molisch: Mikrochemie der Pflanze, 2. Aufl., 1921, S. 140.
b) Abderhalden: Biochem. Handlexikon, 1911, Bd. 4, S. 931.

[4]) Die Analysen erfolgten mit Verwendung frischen Materials unmittelbar nach dem Einsammeln der Pflanze mit Ausnahme der Samen, die erst nach dem vollkommenen Austrocknen der teilweise noch unreifen Früchte zur Untersuchung kamen (siehe Tabelle).

Tabelle II.

Datum	Standort	Entwicklungs-stadium	Wurzel			Blätter			Samen			Anmerkung
			Untersuchte Menge in g	Senföl-gehalt in mg	%	Untersuchte Menge in g	Senföl-gehalt in mg	%	Untersuchte Menge in g	Senföl-gehalt in mg	%	
9. V. 23	Schuttplatz	Pflanze mit Blüten ohne Früchte	2·90	0·982	0·034	3·42	1·96	0·027				Wurzel stark verholzt
21. VI. 23.	Schuttplatz	Pflanze mit grünen Früchten	5·85	6·379	0·093	15·55	8·097	0·052	5·00	25·76	0·51	Früchte getrocknet, Samen im Trockenzustande untersucht
26. VII. 23	Waldweg	Blätter teilweise noch grün, Früchte zum größten Teil ausgereift	7·35	2·454	0·033	15·30	0·7371	0·005	5·90	55·70	0·94	Früchte getrocknet, Samen im Trockenzustande untersucht
12. VII. 23.	An der Straße	Pflanze mit welken Blättern und reifen Früchten	2·00	0·00	0·0	1·00	0·00	0·0	3·0	28·71	0·96	

Da nun weiters Senföle in den absterbenden Organen nicht nachweisbar sind, im Samen aber gebunden an ihre Glykoside aufgespeichert werden, können sie nicht als Auswurfstoffe, als nicht mehr verwertbare End- oder Nebenprodukte des Stoffwechsels aufgefaßt werden.

Zusammenfassung.

Mikrochemische Reaktionen auf Allylisothiocyanate R . NCS waren bisher nicht bekannt. Es gelang zwar nicht, eine exakte, eindeutige histochemische Reaktion zu ermitteln, doch konnte auf mikrochemischem Wege der Nachweis flüchtiger Senföle im Destillate der Pflanze mit Hilfe der Alkylthioharnstoffreaktion (Ueberführung der Senföle mit Ammoniak in Alkylthioharnstoff R . HN . $CSNH_2$) und der Phenylhydrazinreaktion einwandfrei erbracht werden.

Mit diesen Reaktionen konnten Senföle in den einzelnen Organen einer Reihe von Pflanzen, deren Senfölgehalt teils schon bekannt, teils noch unbekannt oder fraglich war, nachgewiesen werden.

Ferner wurden einige quantitative Analysen des Allylsenfölgehaltes in Alliaria officinalis und in Armoracia lapathifolia ausgeführt.

Lokalisationsbestimmungen ergaben das Ueberwiegen des Allylsenföles im Rindenteile gegenüber dem Holzteile in Wurzel und Stengel.

Das Ergebnis von Untersuchungen über den Senfölgehalt der Wurzel, Blätter und Samen von Alliaria offic. in verschiedenen Entwicklungsstadien, nötigt zur Annahme einer Wanderung der Senfölglykoside. Mit zunehmendem Alter der Pflanze wandern die anfangs in allen Teilen vorhandenen Glykoside aus den absterbenden Organen in die reifenden Samen, wo sie aufgespeichert werden.

* * *

Ich entledige mich hiermit einer angenehmen Pflicht, Herrn Prof. Dr. W. Figdor für die Anregung zur Bearbeitung dieses Themas und Herrn Privatdoz. Dr. G. Klein für die gewährten Unterstützungen und für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, herzlichst zu danken.

Die mikroanalytische Bestimmung des Oxydgehaltes von kolloidem Golde.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit P. A. Thiessen's.

Von Wolfgang Pauli, Wien.

Unter diesem Titel[1]) veröffentlicht Herr Thiessen den Inhalt seiner unter Zsigmondy's Leitung ausgeführten Dissertation, die ihn zu dem Ergebnisse führt, daß „das Material hochroter Goldhyrdosole metallisches Gold ist". Er gelangt zu diesem Schlusse auf Grund von mikroanalytischen Bestimmungen des Sauerstoff- und Wassergehaltes der aus Formolgoldsolen mittels festen Natriumchlorids niedergeschlagenen und chlorfrei gewaschenen Gele, in welchen sich kein gebundener Sauerstoff finden ließ. Wir waren mehr als ein Jahr vorher in einer Arbeit[2]) mit Frl. Erny Kautzky zu dem Ergebnis gelangt, daß in aus hochroten, schönen Tanninsolen mittels Elektrolytzusatz geflockten und gewaschenen Gelen keinerlei ablösbarer Sauerstoff nachweisbar ist. Die Art jedoch, wie sich unsere Ergebnisse in der Darstellung P. A. Thiessen's wiederspiegeln fordert zu ernster Kritik heraus.

In unserem Falle handelte es sich um die Prüfung der zum ersten Male hervorgehobenen Möglichkeit, daß die kolloiden Goldteilchen eine oberflächliche Hülle jonogener Komplexe tragen, die ihnen die Ladung erteilen. Es lag der Gedanke am nächsten, daß diese Komplexe O-haltig[3]) sein könnten, was nach einer unvollkommenen, aus dem Jahre 1898 stammenden Analyse Zsigmondy's nicht ausgeschlossen werden konnte. — Unsere Methode ließ wohl nur Schätzungen des entwickelten Gases auf 0·01 ccm zu, Thiessen's Mikroverfahren gestattet 0·001 ccm abzuschätzen. Allein wir haben bis fast zum 10fachen der von Thiessen verwendeten Substanzmenge benützt, was diesen Unterschied praktisch ausgleicht. Thiessen bestimmt das Verhältnis von O : N in dem von ihm aufgefangenen Gas und wirft uns vor, daß wir nicht den gleichen Weg gegangen sind. — Wir sind ihn tatsächlich zuerst gegangen

[1]) P. A. Thiessen: Diese Zeitschr. Bd. II, 1 (1924).

[2]) E. Kautzky u. W. Pauli: Kolloidchem. Beih. 17. 294 (1923), [eing. 16. Nov. 1922].

[3]) Pauli: Koll. Zeitschr. 28. 49 (1921).

und haben in zwei Goldgelproben von 0·7418 und 0·4468 g Substanz in dem aufgefangenen Gas die Relation O : N praktisch wie in der Luft gefunden. Diese Versuche wurden aber, wie die ganze Serie von Vorversuchen, nicht mitgeteilt, weil wir in unseren Anforderungen weiter gingen und nach vollständige O-Freiheit des gewonnenen Gases strebten.

Wir haben unsere Gele nicht nur, wie Thiessen meint, im Vacuumexsiccator und durch Füllung desselben mit CO_2 luftarm gemacht, sondern sie wurden vor dem Erhitzen eine Stunde mit CO_2 überleitet und dann mindestens drei Stunden im mittels glühender Kupferspirale O-frei gemachten Kohlensäurestrom gehalten. So konnten wir tatsächlich Freiheit derselben von anhaftender Luft bezw. O nachweisbar erzielen.

In einem Versuche mit 2·6446 g getrocknetem Gel (mit $BaCl_2$ geflockt) fand sich neben dem N nur 0·2 ccm O, der eine Beimengung der entwickelten CO_2 sein konnte, eine Menge, die wir überdies ausdrücklich als ganz unzureichend zur Bildung der nötigen O-haltigen Auratkomplexe bezeichneten.

Wir haben uns deshalb in drei weiteren Leerversuchen überzeugt, daß die Wegbindung des bei der CO_2-entwicklung sich beimengenden O endlich so vollkommen funktionierte, daß es nach einstündigem Durchleiten von CO_2 und dreistündigem Glühen der Cu-spirale im CO_2-strom nach weiterer dreistündiger Ueberleitung von CO_2 nicht zur Ansammlung auch nur einer Spur von O in der Hempel'schen Gasbürette kam.

Dann wurde erst jener Versuch gemacht, den wir für entscheidend ansahen, da hier ein weiterer, wie wir glauben, nicht unerheblicher Einwand berücksichtigt erscheint. Wenn im Goldgel ein negativer O-haltiger Goldkomplex vorhanden wäre, so muß nach allen Erfahrungen über Substitutionen an solchen Komplexen die Möglichkeit ausgeschaltet werden, daß nicht bei der Flockung mit einem Ueberschuß von Chlorid die Cl-jonen desselben an die Stelle O-haltiger Anionen am Golde treten. Deshalb wurde jetzt mit KOH geflockt, das selbst wieder nur Hydroxogruppen beistellen konnte.

Wir führen diesen entscheidenden Versuch hier an, da er von Thiessen überhaupt nicht erwähnt wird.

Tanninsol VII. hergestellt, wie die vorhergehenden, wurde mit n KOH (20 ccm auf 1 L) gefällt und mit warmen Wasser gründlich gewaschen. Im stark eingeengten Filtrat des Waschwassers wurde mit Phenolphtalein auf Lauge geprüft. Sobald der Niederschlag gründlich gewaschen war (er hatte sich dabei zu einer zähen, schwarzen, schwammigen Masse zusammengeballt) wurde er im Trockenschrank bei 100° zu Gewichtskonstanz getrocknet und an diesem Material eine Sauerstoffbestimmung vorgenommen.

Schiffchen leer	2·9224 Konst	
Schiffchen + Subst.	4·3434	
	1·4210 Substanz	0·0054 g Glühverlust.

Das über der Lauge aufgefangene Gas	0·93 ccm
Nach der Absorption	0·93 ccm

Es war kein Sauerstoff nachzuweisen.

Wir schließen an diesen Versuch unmittelbar die Bemerkung: „Auf Grund unserer, wie wir glauben möchten, einwandfreien Versuchsanordnung, darf man das Bestehen sauerstoffhaltiger Komplexe am gefällten und gewaschenen kolloiden Gold als äußerst unwahrscheinlich ansehen."

Wir schreiben an anderer Stelle derselben Abhandlung:

„Die bisherigen Versuche dürfen also in dem Satze zusammengefaßt werden, daß auf dem eingeschlagenen Wege weder eine sauerstoffhaltige Auratgruppe noch die Anionen des soleerzeugendes Goldsalzes an dem Aufbau eines etwa vorhandenen, das kolloide Gold auflodernden negativen Komplexes als beteiligt nachweisbar sind."

In einer drei Monate vor dem Erscheinen der Arbeit Thiessen's erschienenen Abhandlung von M. Adolf u. W. Pauli[1]) heißt es:

„In einer vorangegangenen Untersuchung (E. Kautzky und W. Pauli) war gezeigt worden, daß der dem Goldteilchen anhängende, jonogene Komplex chemisch gebundenes Wasser in der Menge von ein Mol auf ca. 15 Goldatome enthält, dagegen auch bei sorgfältigster Methodik keinen in der Hitze ablösbaren Sauerstoff im gewaschenen Goldgel nachweisen läßt."

Herr Thiessen sagt dagegen unter Hinweis auf die Arbeit von Kautzky und Pauli:

[1]) Koll. Zeitschr. **34**, 29 (1924 Januarheft).

„Den Ursprung des gefundenen Sauerstoffes suchen die genannten Autoren in thermisch zersetzbaren Goldoxyden . . . ."

Diese Behauptung Thiessen's ist frei erfunden. Wir haben nirgendwo die Spur des in dem einen Versuch gefundenen Sauerstoffs auf thermisch zersetzbare Goldoxyde bezogen, sondern zur Beseitigung dieses geringen O-Restes einen noch sorgfältigeren Versuch angestellt, der ein vollständig negatives Resultat hatte. Es wurde also von E. Kautzky und W. Pauli mehr als ein Jahr früher als von Thiessen mit einer für den Zweck der Untersuchung mehr als ausreichenden Genauigkeit die O-Freiheit des aus rotem Golde geflockten Goldgels nachgewiesen. Wir legen ferner einigen Wert darauf festzustellen; daß wir, soweit wir sehen, als die ersten fest gebundenes Wasser am Goldgel (ebenso am Silbergel) gefunden haben. Wir fanden im Mittel aus 7 Proben 1 Molekül Wasser auf rund 15 Goldatome und berechnen aus den 2 Versuchen Thiessen's 14·27 und 17·23 Goldatome.

Allerdings besteht in unseren Schlußfolgerungen ein gewisser Unterschied gegenüber Thiessen, der wohl mit der Zeit an Bedeutung gewinnen dürfte. Wir schränken unsere Behauptung streng auf den tatsächlichen Befund, auf eine Aussage über die Beschaffenheit des so geflockten und gewaschenen Gels ein. — Thiessen sagt: „Es ergibt sich aus den Analysen des Niederschlages vom roten Formolgolde nach Zsigmondy daß dieses in seinen ultramikroskopischen Teilchen tatsächlich reines metallisches Gold ist, an dem höchstens Spuren von Wasser und Luft haften.

Hier wird also, wie stets von Zsigmondy, der Standpunkt vertreten, daß die Teilchen des roten Goldsols lediglich reines metallisches Gold sind. Wir glauben unsere Sache gewiß zu sein, daß in naher Zeit ihr Bedecktsein mit einer Hülle jonogener Komplexe einer Goldsäure als selbstverständlich angesehen wird. Uns genügt es, indem wir auf unsere weiteren Arbeiten verweisen, daß dieser Unterschied der Standpunkte klar zum Ausdrucke gebracht ist.

Bemerkungen zu vorstehender Mitteilung.

Von R. Zsigmondy, Göttingen.

Zu der obenstehenden Erwiderung von Wo. Pauli möchte ich bemerken, daß Dr. A. Thiessen auf diesen Gegenstand noch

eingehend zurückkommen wird. Veranlassung zu der sorgfältigen mikrochemischen Arbeit von Thiessen gaben die Hypothesen von Wo. Pauli über das kolloide Gold (Koll. Z. 28, 49, 1921), deren Wesentliches dann sowohl durch die Arbeit von E. Kautzky und Wo. Pauli wie von A. Thiessen wiederlegt wurde.

Aus diesen mit großer Sorgfalt durchgeführten Arbeiten geht also hervor, daß Goldoxyde oder deren Verbindungen nicht einen wesentlichen Bestandteil der roten Goldhydrosole bilden, und daß der färbende Bestandteil elementares Gold ist, was ich bereits 1898, allerdings mit viel einfacheren Mitteln, bewiesen hatte.

Was die zuletzt erwähnte hypothetische „Hülle jonogener Komplexe einer Goldsäure anlangt, einer Goldverbindung, die beim Glühen Wasser, aber keinen Sauerstoff abgibt, so glaube ich, daß Wo. Pauli damit bei Sachverständigen der anorganischen Chemie wohl kaum Anerkennung finden wird. Man sollte doch berücksichtigen, wie schwierig es ist, feinteilige Stoffe von Verunreinigungen frei zu bekommen, und wie schwer die letzten Reste von Wasser, Luft u. dgl. aus ihnen zu entfernen sind. Diese als chemisch gebunden anzusehen, hieße eine Unzahl chemischer Verbindungen postulieren, für deren Existenz erst die Beweise erbracht werden müßten.

Im übrigen verweise ich auf die demnächst erscheinende Arbeit von A. Thiessen „Untersuchungen über die stoffliche Zusammensetzung einiger kolloider Goldlösungen“ in der Z. f. anorgan. Chemie.

Über die Fortschritte der Mikrochemie*).

I. Über die Fortschritte der Mikrochemie bis zum Jahre 1911**).

Von F. Emich, Graz.

Zu den Forschern, in deren Arbeitsweise sich eine Art von künstlerischer Veranlagung ausprägt, gehört ohne Zweifel der Begründer der modernen Mikrochemie, Heinrich Th. Behrens. In dem System, das er auf Grund der Arbeiten von Boricky, K. Haushofer, Streng, O. Lehmann u. a. aufgebaut hat, spielt bekanntlich die Herstellung gut kristallisierter Reaktionsprodukte, oder wie wir vielleicht am besten sagen „Erkennungsformen", eine sehr wichtige Rolle. Und da begegnen uns in den mikroskopischen Bildern gar oft Formen und Farben von so außerordentlicher Schönheit und Mannigfaltigkeit, daß wir annehmen müssen, dieser Grund habe mit dazu beigetragen, Behrens immer wieder aufs neue für diese Art von Untersuchungen zu begeistern. Ferner weist seine Geschicklichkeit auf künstlerisches Talent hin und endlich vielleicht noch ein Moment, das W. Nernst[1]) kürzlich im allgemeinen wieder hervorgehoben hat: die ausgesprochene Individualität, welche den Künstler häufig vom exakten Forscher unterscheidet, und welche die Leistungen des ersteren in höherem Maße als die des letzteren auf Rechnung der besonderen Begabung zu setzen erlaubt. Auch der Umstand, daß die Zahl der Behrensschen Nachfolger auf dem von ihm unmittelbar inaugu-

---

*) Die Redaktion der „Mikrochemie" hat den Wunsch ausgesprochen meine in den Jahren 1911, 1913 und 1915 in der Cöthener Chemiker-Zeitung veröffentlichten Berichte über die Fortschritte der Mikrochemie hier abdrucken zu dürfen. Ich habe diesem Wunsche selbstverständlich zugestimmt und der Redaktion einen (mit nur ganz unbedeutenden Aenderungen versehenen) Separatabdruck zur Verfügung gestellt. Es ist ja trotz der seither vergangenen Jahre denkbar, daß einzelnen Fachgenossen durch die Benützung dieser Berichte einige Arbeit erspart wird. — Die Sammlung wird voraussichtlich durch einen jüngeren Chemiker fortgesetzt werden. F. Emich.

**) Chem.-Ztg. 1911 No. 71.

[1]) Rede, gehalten am 26. Januar 1911. in der Festsitzung der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften.

rierten Gebiete bisher eine recht kleine ist, steht mit unserer Auffassung im Einklang. — Es erscheint deshalb vielleicht gerechtfertigt, daß man in der Geschichte der Mikrochemie mit dem im Januar 1905 erfolgten Tode unseres Forschers einen Abschnitt einführt. Wer sich für die mikrochemischen Methoden interessiert, dürfte die bis dahin erschienenen Veröffentlichungen mikrochemischen Inhalts jedenfalls mehr oder weniger kennen; sie finden sich vor allem in den H. Behrensschen „Anleitungen“[2]), dann aber auch in einigen Abhandlungen, die zum Teil in der Chem.-Zeitung[3]) zuerst erschienen sind. Wie schon angedeutet, hat das Gebiet seit dem Tode Behrens nicht brach gelegen, es sind sogar neue Richtungen zur Richtung des Meisters hinzugekommen, und das Bild ist heute ein weit mannigfaltigeres als vor 6 Jahren. Ich glaube deshalb, daß ein Rückblick auf die in dieser Zeit geleistete Arbeit nicht ganz ohne Interesse sein dürfte. In dem vorliegenden Bericht, in welchem dieser Aufgabe entsprochen werden soll, ist absolute Vollständigkeit nicht angestrebt, hoffentlich ist aber auch keine wichtige Arbeit übergangen worden. Die Anordnung des Stoffes stimmt etwa mit jener überein, welcher ich mich in dem im November 1909 vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag[4]) bedient habe. Schon dort ist bemerkt worden, daß die Tendenz der Mikrochemie dahin gehen muß, möglichst sämtliche Eigenschaften zu verwerten, deren sich der Chemiker zur Charakterisierung der Stoffe bedient.

I. Allgemeine Mikrochemie. A. Lineare Dimensionen, Volumen, Maße. Mikrometrische Messungen haben Brill und Evans[5]) zur Bestimmung des spezifischen Gewichts verwertet; sie messen die betreffenden Körperchen, z. B. einen kleinen Kristall, und wägen sie nachher auf der Mikrowage. Die Bestimmungen sind als Vorversuche über Feststellungen an seltenen, z. B. radioaktiven Elementen gedacht. Ebenso benutzte Raaschou[6]) im Laboratorium von H. Fresenius neuestens das

[2]) Verlag von W. Voß, Hamburg und Leipzig.
[3]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1125, 1152; 1903, S. 1105, 1252.
[4]) B. 43, 10 (1910); Chem.-Ztg. 1909, S. 1260.
[5]) Journ. Chem. Soc. 1908, Bd. 93, S. 1442.
[6]) Ztschr. anal. Chem. 1910, Bd. 49, S. 172; siehe auch Stich, Chem. Zentralbl. 1909, Bd. 2, S. 2039.

Mikrometer, um kleine Quantitäten von Quecksilber zu bestimmen. Die Messungen gaben befriedigende Resultate bis zu einer Menge von etwa 2 mg des Metalls, d. h. die Fehler bewegten sich in diesen Fällen in den Hundertstelmilligrammen. Die Methode der Quecksilberabscheidung — es handelt sich zunächst um Harnanalysen — bestand, kurz angedeutet, in folgendem: Oxydation mit Salzzäure und Kaliumchlorat, Zusatz von Kupfersulfat, Fällung mit Schwefelwasserstoff, Filtrieren und Trocknen des Niederschlags, Glühen mit Bleichromat, Vereinigung des abdestillierten Quecksilbers zu einem Kügelchen und Messung desselben. Weitere Volumenmessungen an kleinen Stoffmengen haben gasanalytische Versuche zum Gegenstand, welche A. Krogh[7]) ausgeführt hat. Hierbei können wieder zwei Methoden unterschieden werden. In einem Fall werden kleine Gasbläschen mikrometrisch gemessen und zwar vor und nach der Behandlung mit dem Absorbtionsmittel und daraus das Volumen berechnet, im anderen benutzt unser Autor eine modifizierte Timiriazeffsche Gasbürette, welche rund bloß 1 ccmm faßt und trotzdem die Erreichung einer Genauigkeit von wenigen Zehntelprozenten (bei Luftanalysen) gestattet. Endlich sind mehrfach maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen ausgeführt worden. Wir nehmen dabei auf die stathmometrische Methode[8]) keine Rücksicht; sie dürfte sich zwar ebenfalls zu mikrochemischen Bestimmungen eignen, ist aber doch weit unbequemer als das gebräuchliche Titrierverfahren. In den folgenden Arbeiten wird übereinstimmend $^1/_{100}$ ccm als kleinste ablesbare Einheit benutzt.

P. Dutoit veröffentlichte teils allein, teils gemeinsam mit Mojoiu Arbeiten[9]) über physikalisch-chemische Maßanalyse, in welchen Mikrotitrationen vorkommen; z. B. werden Erdalkalien in einer Menge von 4 bis 5 mg bestimmt; die Titrierflüssigkeiten sind aber entweder n/10 oder stärker. E. Ebler[10]) titrierte etwa 1 mg Bariumazid mittels n/100-Silberlösung nach der Methode von Gay-Lussac und stellte auf solche Weise fest, daß diese Ver-

---

[7]) Skand. Archiv f. Physiologie 1908, Bd. 20, S. 279.

[8]) de Koninck-Meinekes Lehrbuch (Berlin 1904), Bd. 1, S. 228.

[9]) Journ. Chim. Physique 1909, Bd. 8, S. 12, 28.

[10]) Ber. d. chem. Ges. 1910, S. 2613.

bindung durch Radiumstrahlen nicht verändert wird. R. Zsigmondy [11]) und R. Heger benutzten ebenfalls n/100-Silberlösung und titrierten nach dem Mohrschen (Kaliumchromat-) Verfahren. Da sie mit $^1/_{100}$ ccm noch eine deutliche Reaktion hervorbrachten, ließen sich 0,004 mg Chlor bestimmen. Für kleinere Mengen wurde das Nephelometer verwendet. Anscheinend etwa gleichzeitig mit Ebler und Zsigmondy beschäftigte sich F. Pilch [12]) in meinem Laboratorium systematisch mit Mikrotitrationen. Der von ihm angewandte Apparat (Abb. 1.) besteht aus zwei ebenfalls in $^1/_{100}$ ccm geteilten Büretten, welche derart mit dem Reaktionsgefäß zu einem Ganzen verschmolzen sind, daß die Titerflüssigkeiten unmittelbar zusammentreten können, ohne Tropfen zu bilden. Gearbeitet wurde auch mit n/100-Lösungen, und meist gaben wenige $^1/_{1000}$ ccm noch einen deutlichen Umschlag. Man erreichte also etwa dieselbe Genauigkeit wie bei den Wägungen mit der (Nernstschen) Mikrowage. Es wurden ausgeführt: alkalimetrische, acidimetrische, jodometrische Bestimmungen, Fällungsanalysen und Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl; dabei diente im ersten, zweiten und letzten Falle Jodeosin (Mylius und Förster) als Indicator. Die Fehler bewegten sich stets in den gewöhnlichen Dimensionen.

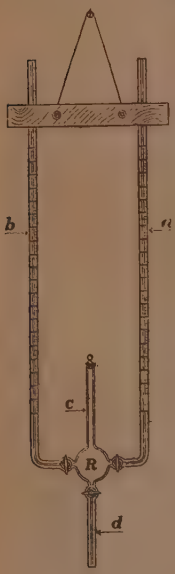


Abb. 1.

In der Konstruktion der Mikrowagen sind mehrfache Fortschritte zu verzeichnen. Brill [13]) brachte an Stelle der Nernstschen Platinkerben Quarzschneiden an, und in meinem Laboratorium wurde die Belastung mittels Wollaston-Drähten am Balken aufgehängt, d. h. in ähnlicher Art befestigt, wie dies Baedeker schon vor einiger Zeit tat. [14]) Auf diese Weise wird nicht nur eine größere Konstanz der Nullage, sondern auch ein bequemeres Arbeiten erreicht. Das bedeutendste Ereignis auf

[11]) Ztschr. f. anorg. Chem. 1910, Bd. 68, S. 169.

[12]) Monatsh. Chem. 1911, Bd. 32, S. 21.

[13]) Naturforscherversammlung Salzburg 1909.

[14]) Monatsh. Chem. 1909, S. 750.

dem Gebiete der Massenbestimmung kleiner Substanzmengen ist ohne Zweifel die Konstruktion der Mikrowage von Steele und Grant[15]) im Laboratorium von Sir William Ramsay (Abb. 2). Die Wagen dieser Forscher sind Vakuumwagen, welche sich von den bisherigen Instrumenten dieses Namens dadurch unterscheiden, daß die genaue Messung des Drucks, der im Innern herrscht und der nicht notwendig ein sehr kleiner zu sein braucht, ein wesentliches Moment

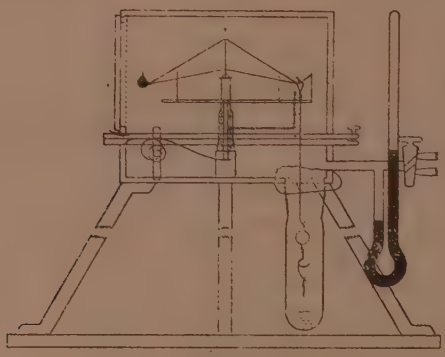


Abb. 2

bei der Gewichtsbestimmung bildet. Der Wagebalken ist aus dünnen Stäbchen von Quarzglas zusammengeschmolzen; er wiegt weniger als 1 g und spielt in der Mitte auf einer Schneide. An dem einen Balkenende ist eine hohle Quarzglaskugel aufgehängt, deren Inhalt — eine genau bekannte Luftmenge — gewissermaßen als Gewichtseinheit dient. Darunter befindet sich ein Schälchen, welches die Last aufnimmt. Durch Veränderung des Drucks im Gehäuse, d. h. des Auftriebs der Quarzkugel, sowie natürlich durch Zulegen von Gewichten kann das Gleichgewicht hergestellt werden. Steele und Grant beschreiben zwei Typen von Wagen. Die Type A ist zur Bestimmung von sehr kleinen Gewichtsänderungen, z. B. bei radioaktiven Substanzen konstruiert, sie besitzt die fabelhafte Empfindlichkeit von vier Millionstel Milligrammen. Die Type B ist zum Wägen von Körpern bestimmt, deren Gewicht $^1/_{10}$ g nicht überschreitet, und ihre Empfindlichkeit beträgt $^1/_{10000}$ mg. Leider wird die allgemeine An-

[15]) Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. Bd. 82, S. 580.

wendung dieser offenbar ganz ausgezeichneten Instrumente vorläufig durch den Umstand erschwert, daß man sich diese selbst herstellen muß, wenn man sie erfolgreich anwenden will.[16]) Zwei Arbeiten v. Wartenbergs seien hier noch erwähnt; die eine[17]) betrifft die Dampfdichte des Silbers, das als einatomig erkannt wurde, die andere[18]) ein Verfahren zur Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Flüssigkeitsmengen, welche in Glaspipetten gewogen werden.

B. Druck. Ueber die Molekulargewichtsbestimmungsmethode, welche G. Barger im Jahre 1904 angegeben hat, scheinen neue Erfahrungen nicht vorzuliegen, es darf deshalb auf die Zusammenstellung verwiesen werden, welche in meinem oben erwähnten Vortrag zu finden ist.

C. Höhere Temperatur. Die Untersuchung mikroskopischer Objekte bei höheren Temperaturen hat in der letzten Zeit namentlich infolge des Studiums der flüssigen Kristalle sehr an Wichtigkeit gewonnen. Dementsprechend sind zahlreiche neue Vorschläge aufgetaucht, welche sich auf Heizung des Objekttisches, bezw. des Präparates beziehen. Wenn wir in vorliegendem Bericht auf weitere Einzelheiten nicht eingehen, so liegt dies daran, daß wir in erster Linie die Zwecke der Mikroanalyse berücksichtigen müssen, welche von all diesen Vorrichtungen bisher kaum nennenswerte Anwendung gemacht hat. Wir erwähnen nur die Vorschläge, bezw. Konstruktionen von O. Lehmann[19]), Siedentopf[20]) und F. Jentzsch[21]), von welchen sich die elektrischen Heizvorrichtungen des letzteren durch besondere Einfachheit auszeichnen, da man sie ohne weiteres an einem vorhandenen Mikroskop anbringen kann.

D. Elektrochemisches. Elektrolysen führten Brill und Evans in der schon erwähnten Arbeit aus, und zwar sollte festgestellt werden, ob sich das elektrochemische Aequivalent mit sehr kleinen Substanzmengen bestimmen läßt. Die Zellen befanden

---

[16]) Privatmitteilung von Sir W. Ramsay.
[17]) Ber. d. chem. Ges. 1906, Bd. 39, S. 381; Chem.-Ztg. Repert. 1906, S. 65.
[18]) Ber. d. chem. Ges. 1909, Bd. 42, S. 1126; Chem.-Ztg. Repert. 1909, S. 297.
[19]) Kristallisationsmikroskop, Braunschweig 1910.
[20]) Ztschr. Elektrochem. 1906, Bd. 12, S. 593.
[21]) Ztschr. wiss. Mikroskopie 1910, Bd. 27, S. 259.

sich in einer Wasserstoffatmosphäre, die Niederschläge wurden mittels der Mikrowage gewogen; die Genauigkeit war sehr befriedigend, indem bei sechs Versuchen mit Silber und Kupfer die Abweichung des Mittelwertes vom berechneten 0,15% betrug. — Auch Julius Donau[22]) führte derartige Kupferbestimmungen in meinem Institute aus, bei welchen in der gewöhnlichen Art verfahren wurde; d. h. die Lösung befand sich in einer Platintiegel-Anode, in welche die Kathode eingesenkt war. — Ueber die Anwendung des Stromes bei den Dennstedtschen Mikroanalysen s. später.

E. Die optischen Eigenschaften. Um die Farbe von kleinen Mengen schwach gefärbter Flüssigkeiten beurteilen zu können, kann man die sogenannten „coloriskopischen Capillaren" verwenden[23]). Es sind dies farblose, dickwandige Glasröhrchen von z. B. $^1/_2$ mm Lumen, die man mit der zu prüfenden Flüssigkeit (blasenfrei) füllt und zwischen Objektträger und Deckglas bei schwacher Vergrößerung betrachtet. Die Anordnung ist vor allem für Lösungen gedacht, welche nicht oder nur begrenzt konzentriert werden können. Werden Capillaren aus dunklem Glas verfertigt, so können sie zu spektroskopischen und polarimetrischen Versuchen dienen. Im ersten Falle verfährt man, wie eben angegeben, und betrachtet die Capillare mittels des Abbeschen Spektralokulars oder mittels Engelmanns Mikrospektralphotometers. Auch können die Capillaren mittels kleiner Deckgläser verschlossen und horizontal vor den Spalt des gewöhnlichen Spektroskops gebracht werden[24]). Ähnlich verfährt man bei polarimetrischen Versuchen.[25]) Emil Fischer[26]), welcher bekanntlich bei den Untersuchungen über die Polypeptide sehr häufig genötigt war, derartige Versuche anzustellen, benutzt zur „Mikropolarisation" eine Capillare von $1^1/_2$ mm Durchmesser, die ebenfalls in den gewöhnlichen Polarisationsapparat eingesetzt werden kann. Das spezifische Gewicht wird in einem kleinen Pyknometer ermittelt. Derartige Bestimmungen erfordern nur 0,1 ccm Lösung

[22]) Monatsh. Chem. 1909, Bd. 30, S. 755.
[23]) Monatsh. Chem. 1907, Bd. 28, S. 825.
[24]) Monatsh. Chem. 1908, Bd. 29, S. 333.
[25]) Monatsh. Chem. 1908, Bd. 29, S. 959.
[26]) Berichte der chem. Ges. 1911, Bd. 44, S. 129; Chem. Ztg. Repert. 1911, S. 93.

oder etwa 5 — 10 mg feste Substanz, d. h. wenig mehr als eine Schmelzpunktsermittlung. In Bezug auf das Lichtbrechungsvermögen liegen mehrere Arbeiten vor, die etwas genauer besprochen werden müssen, weil derartige Bestimmungen bisher von Chemikern selten ausgeführt worden sind. Um möglichst allgemein verständlich zu sein, sei einleitend daran erinnert, daß ein (farbloses) Objekt, das sich in einem (farblosen) Medium befindet, dann am besten wahrgenommen wird, wenn die Brechungsindizes von Objekt und Medium möglichst verschieden sind. So sehen wir z. B. einen klaren Kochsalzkristall in Luft sehr gut, in Alkohol schlechter und in Aethylenbromid fast gar nicht. Daraus ist zu schließen, daß die Brechungsindizes von Kochsalz und Aethylenbromid sehr wenig von einander verschieden sind; ist also der des einen Stoffes bekannt, so kann auf den des andern geschlossen werden. Bei Kochsalz (und andern „isotropen" Körpern) wird sich ein solcher Versuch leicht ziemlich exakt ausführen lassen, sei es daß man größere Mengen benutzt, sei es daß man die fragliche Mischung etwa zwischen Deckglas und Objektträger unter das Mikroskop bringt. Man kann bei mikroskopischer Betrachtung leicht entscheiden, ob der Kristall oder das Medium stärker bricht; allerdings sind hierbei gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, doch können wir darauf im Einzelnen nicht eingehen. Natürlich muß man für derartige Bestimmungen über eine passende Reihe von Substanzen verfügen[27]), man wird dann immer eine Substanz finden können, welche, entweder für sich allein oder in Mischung mit einer zweiten als „Einbettungsmittel" verwendet, die Kanten des Untersuchungsobjekts zum Verschwinden bringt. Bei nicht tesseralen Kristallen („anisotropen" Körpern) ist die Sache etwas komplizierter, und zwar lehrt die Kristalloptik, daß in diesem Fall eine Gleichheit der Brechungsindizes (Verschwinden der Kanten) nur dann exakt erreicht werden kann, wenn man (gradlinig) polarisiertes Licht verwendet und die Brechungsindizes auf bestimmte Richtungen im Kristall bezieht. Streng genommen sollen diese Bestimmungen mittels homogenen Lichtes und bei ganz bestimmten Temperaturen vorgenommen werden; diese Forderungen hat die Mikrochemie bisher nicht berücksichtigt, da keine weitgehende Genauigkeit angestrebt wird. Prüft man z. B. Strychnin-

[27]) Schroeder v. d. Kolk: Ztschr. anal. Chem. 1898, Bd. 37, S. 525.

körnchen[28]), welche in α-Monobromnaphthalin liegen, in dieser Art, so zeigt sich, daß der Brechungsindex in der Richtung der Prismenkante größer und senkrecht zu ihr kleiner ist als 1,66 (der Brechungsindex des Einbettungsmittels). Setzt man die Versuche mit passenden Mischungen in ab- und in aufsteigender Richtung fort, so findet man in diesem Beispiel die beiden Brechungsindizes 1,73 und 1,63. Auf diese Weise lassen sich für anisotrope Kristalle stets zwei Zahlen angeben, welche in ausgezeichneter Weise zur Charakteristik des betr. Stoffes herangezogen werden können. Wir verdanken zunächst P. D. C. Kley (l. c.), dem Nachfolger von H. Behrens an der Polytechn. Schule Delft, eine Reihe derartiger Bestimmungen, welche er an etwa 30 Alkaloiden und Alkaloidsalzen ausführte. Noch weit reicheres Zahlenmaterial enthalten zwei Abhandlungen[29]) von A. Bolland, welcher die Brechungsindizes von einigen hundert reinen anorganischen und organischen Verbindungen ermittelte. Bei diesen Bestimmungen geht das Material, wie aus dem angegebenen ersichtlich, nicht verloren, sie sind manchmal mit Bruchteilen von Milligrammen ausführbar und erfordern nur wenig Zeit, wenn man einmal die notwendigen Vorbereitungen getroffen und sich ein wenig eingeübt hat. Ich glaube deshalb, daß sich diese Methoden mit der Zeit bei den Analytikern einbürgen werden. Freilich kann man das Bedenken von Dennstedt[30]) anführen, daß nähmlich die mikrochemischen Alkaloidreaktionen nur für die reinen Stoffe gelten. Es wird aber eben die Aufgabe weiterer Arbeit sein, daß man einerseits, wo notwendig, die Reinigungsmethoden vervollkommnet und anderseits feststellt, inwieweit die Kley-Bollandschen Zahlen auch bei nicht ganz reinem Material brauchbar sind. Ueber die Brechungsindizes liegen übrigens mehrfach neuere Erfahrungen vor[31]).

---

[28]) P. D. C. Kley: Ztschr. anal. Chem. 1904, Bd. 43, S. 160.

[29]) Monatsh. Chemie 1908. Bd. 29, S. 991 u. 1910. Bd. 31, S. 387.

[30]) Ber. d. chem. Ges. 1911, S. 5; Chem.-Ztg. 1910, S. 1320. Der Vortrag enthält auch in anderer Hinsicht bemerkenswerte Angaben über mikrochemische Reaktionen, z. B. über den Nachweis von Arsenspuren usw.

[31]) Clerici: Atti R. Accad. dei Lincei Roma, Bd. 18, S. 351; Chem. Zentralblatt 1909 [I]. S. 1959. Viola: Atti R. Accad. dei Lincei Roma, Bd. 19, S. 192; Chem. Zentralblatt 1910 [I]. S. 1636. Mosertal: Chem. Zentralblat 1907 [II], S. 688.

Lichtbeugung und Reflexion. Das Ultramikroskop, welches schon unmittelbar nach der Erfindung durch Siedentopf und Zsigmondy der Mikroforschung neue Bahnen eröffnete, weist auch in dem Abschnitt, über welchen wir berichten, bedeutende Fortschritte auf, namentlich sei auf den Kardioid-Kondensor von Siedentopf[32]) aufmerksam gemacht, der eine etwa zwanzigmal höhere Lichtstärke gegenüber dem ursprünglichen Spaltultramikroskop aufweist. Siedentopf führt eine Reihe neuer Lichtreaktionen an, die teils Lösungen, teils feste Stoffe (Halogensilber) betreffen. Auf die zahlreichen Arbeiten ultramikroskopisch-chemischen Inhalts kann hier nicht eingegangen werden, vielleicht genügen die folgenden Andeutungen. Zum größten Teil handelt es sich um die Untersuchung von Lösungen, wobei wir erwähnen: W. Biltz und Geibel[33]), L. Michaelis[34]), Schneider und Just[35]), Reissig[36]), Pelet-Jolivet und Wild[37]), Holde[38]), Amann[39]) und H. W. Fischer und Brieger[40]); besonders hervorheben möchten wir die Untersuchungen von W. Biltz[41]) und von W. Böttger[42]) über Löslichkeitsbestimmung, bezw. Heranziehung des Ultramikroskops bei Fällungsreaktionen. Auch zum Studium kritischer Erscheinungen[43]) in Lösungen, wie zum Studium des Dimorphismus[44]) und zum Studium der elektrolytischen Vorgänge[45]) ist es verwertet worden.

---

[32]) Verhdlg. d. physik. Ges. 1910, Bd. 12, S. 6, s. auch Ber. d. chem. Ges. 1910, Bd. 43, S. 692.

[33]) Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1906, S. 141.

[34]) Ztschr. angew. Chem, 1906, Bd. 19, S. 948; Virchows Archiv 1906, Bd. 179, S. 195.

[35]) Ztschr. w. Mikroskopie 1906, Bd. 22, S. 481.

[36]) Ann. d. Physik 1908, [4] Bd. 27, S. 186.

[37]) Compt. rend. 1908, Bd. 147, S. 683; Kolloid.-Ztschr. 1909, Bd. 3, S. 174

[38]) Kolloid.-Ztschr. 1909, Bd. 3, S. 370.

[39]) Chem. Zentr. 1909, Bd. 2, S. 1031, 1076; 1910, Bd. 1, S. 1117; Kolloid-Ztschr. 1910, Bd. 6, S. 235; Bd. 7, S. 67.

[40]) Kolloid-Ztschr. 1910, Bd. 7, S. 196.

[41]) Ztsch. phys. Chem. 1907, Bd. 58, S. 288.

[42]) Wallach: Festschrift (Göttingen) 1909, S. 282.

[43]) Ztschr. phys. Chem. 1911, Bd. 75, S. 608.

[44]) Ztschr. anorg. Chem. 1911, Bd. 69, S. 47; Chem.-Ztg. Repert. 1911, S. 25.

[45]) Phys. Ztschr. 1909, Bd. 10, S. 976; Kolloid-Ztschr. 1910, Bd. 7, S. 132.

II. Spezielle Mikrochemie und mikrochemische Analyse. A. Qualitativer Teil. 1. Anorganische Stoffe. Die weitaus umfang- und inhaltsreichste Arbeit veröffentlichte N. Schoorl[46]). Um zunächst die hauptsächlichsten Gesichtspunkte hervorzuheben, sei bemerkt, daß Schoorl die Vorzüge der mikrochemischen Analyse nicht so sehr in der Ersparnis an Zeit, Raum (Dimension der Apparate) und Analysenmaterial sieht, als vielmehr in der großen Zuverlässigkeit der Reaktionen. Ferner wird mit Recht betont, daß der Nachweis von sehr kleinen Stoffmengen (z. B. Millionstel- oder Tausendstelmilligrammen) an sich für den Chemiker im allgemeinen wenig Wert hat, da man ja sehr selten auf solche Mengen angewiesen ist. Wohl aber kann eine so weitgehende Empfindlichkeit von Bedeutung sein, wenn es sich darum handelt, einzelne Stoffe als „Verunreinigungen" neben größeren Mengen anderer aufzusuchen. Viel wichtiger also als die absolute Empfindlichkeit einer Reaktion ist die Frage, neben wie viel Teilen einer Beimengung die gegebene Substanz noch entdeckt werden kann. Schoorl nennt die Zahl, welche dies angibt, das „Grenzverhältnis". Er will ferner die mikrochemische Analyse nicht so sehr als selbständige Methode eingebürgert wissen, sondern wesentlich nur in Verbindung und zur Unterstützung des gebräuchlichen Verfahrens. Während bei Behrens vielfach das Bestreben auftritt, wenn möglich die ganze Analyse auf einem Objektträger vorzunehmen und alle komplizierten Operationen, z. B. namentlich das Filtrieren, zu vermeiden, benutzt Schoorl mehr oder weniger alle in der analytischen Chemie gebräuchlichen Behelfe, die natürlich, wenn notwendig, entsprechend verkleinert werden müssen, z. B. Probierröhrchen, Trichter usw. Besonders verdient, wie übrigens auch Behrens gelegentlich hervorhebt und ich aus eigener Erfahrung bestätigen kann[47]), die Verwendung der Zentrifuge bei der Behandlung von kleinen Niederschlagsmengen die Aufmerksamkeit der Mikrochemiker.

Für die Gewinnung schöner Kristallfällungen ist in der Regel allerdings der Objektträger die weitaus geeignetste Unterlage

---

[46]) Ztschr. anal. Chem. 1907—1911, Bd. 46, S. 685; Bd. 47, S. 209, 367, 729; Bd. 48, S. 209, 401, 593, 665. Auch als Sonderabdruck ersch. Wiesbaden 1909.

[47]) Vergl. meinen Vortrag über mikrochem. Analyse, gehalten auf der Naturforscher-Versammlung Königsberg i. Pr. 1910; dann aber auch z. B. Loth. Wöhler, Kolloidchem. Beihefte, S. 454.

namentlich weil die Ausbreitung des Tropfens in flach horizontaler Schicht das allmähliche Ineinanderdiffundieren von Reagens und Probeflüssigkeit ganz außerordentlich begünstigt. Sehr wichtig ist neben richtiger Dosierung und neben Wahl passender Temperaturverhältnisse noch der Einfluß von „Verunreinigungen" oder das „Milieu" auf die Kristalle der Erkennungsform, und es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, daß unter sonst gleichen Umständen die Reaktion die bessere sein wird, welche in dieser Hinsicht am wenigsten beeinflußbar erscheint. So kann der Fall vorkommen, daß eine entsprechend fein ausgeführte „Makroreaktion" den Vorzug vor der Mikroreaktion verdient[48]). Schoorl behält die gebräuchliche Einteilung der Kationen in Gruppen bei und benutzt die mikrochemische Methode hauptsächlich in Trennungen innerhalb der Gruppen.

Die weitere Anordnung des Materials ist eine solche, daß zuerst die Einzelreaktionen mitgeteilt werden; in dieser Hinsicht bringt der Verfasser manches Neue, z. B. den Nachweis des Cadmiums als Rubidiumdoppelchlorid oder die vom Mikrochemiker bis dahin nicht benutzte Reaktion des Nickels mit Dimethylglyoxim usw. Diese Erfahrungen ergänzen unsere Kenntnisse vielfach in wertvoller Weise, und namentlich wird man Schoorl für die Erweiterung und Berichtigung einzelner Behrens'scher Angaben dankbar sein müssen. Bei den z. T. ebenfalls neuen Trennungsmethoden wird, wenn möglich, das Grenzverhältnis angegeben und damit die Leistungsfähigkeit des Verfahrens zahlenmäßig festgestellt. In einzelnen Fällen konnte der Verfasser dieses Grenzverhältnis nicht ermitteln, weil es ihm unmöglich war, sich die entsprechend reinen Präparate zu verschaffen; so erwiesen sich z. B. sämtliche Handelspräparate von Cadmium- und Wismutsalzen als kupferhaltig. Wo eine Methode unmittelbar versagt, kann die Auffindung der Bestandteile eines Gemisches noch immer glücken, wenn man das Verhältnis dieser „verbessert". Wenn z. B. das Verhältnis von Zinn zu Antimon ungünstiger ist als 1 : 100, so gelingt es nicht mehr, die Oktaeder des Rubidiumchlorstannats neben den roten sechsseitigen Tafeln und Sternen des Cäsiumjodostibits wahrzunehmen. Wenn man nun aber das Gemisch der Sulfide nicht völlig in Salzsäure auflöst, sondern nur

[48]) Dennstedt, l. c., S. 15.

eine zeitlang mit 3—4%iger Säure am Wasserbad behandelt, so ist die entstehende Lösung jetzt reicher an Zinn geworden und sein Nachweis kann gelingen. Sind die verschiedenen Kationen in annähernd gleichen Mengen vorhanden, so genügen im allgemeinen einige Milligramme (auch weniger) zur Trennung. Sehr bemerkenswert erscheinen mir die Methoden, welche zur Aufsuchung von „Spuren" einzelner Elemente angegeben werden. — Ein besonderer Abschnitt ist den „unlöslichen" Substanzen gewidmet. Ueber den Nachweis der Anionen enthalten die Schoorl'schen Abhandlungen nichts; es wäre sehr wünschenswert, daß der Verfasser auch seine diesbezüglichen Erfahrungen gelegentlich veröffentlichen würde.

Eine Arbeit von mir und J. Donau[49]) beschäftigt sich mit der Anwendung von Gespinstfasern in der mikrochemischen Analyse. Der Grundgedanke ist, daß man einzelne Niederschläge oder Färbungen unter dem Mikroskop besser beurteilen kann, und daß ein leichteres Manipulieren möglich ist, wenn man sie auf Fasern fixiert. Ein älteres Beispiel dieser Art liegt in der Lackmusseide vor, welche den Nachweis von weniger als einem Millionenstelmilligramm Alkali oder Säure gestattet. In der in Rede stehenden Arbeit werden beschrieben: der Nachweis der Borsäure mittels „Curcumaleinen", ferner der Nachweis von Schwermetallen in Form von Sulfiden und anderen kräftig gefärbten Niederschlägen.

Mikrochemische Proben zur Erkennung der Glasarten beschreiben F. Mylius und E. Groschuff[50]). Es wird ein einfacher analytischer Gang mitgeteilt, welcher leicht in einer Stunde beendet sein kann und bei welchem der Materialverbrauch nur einige mg beträgt. Trotzdem wird es auf Grund derartiger Versuche im allgemeinen möglich sein, die Klasse anzugeben, in welche das betr. Glas einzureihen ist. Als Reagentien benutzen die Verf. zunächst ätherische Jodeosinlösung, alsdann 10%ige Fluorwasserstoffsäure. Erstere wird auf eine kleine rauh gemachte Stelle gebracht und zeigt basenhaltiges Glas an, wenn nach dem Abwaschen mit Aether ein roter Fleck hinterbleibt. Quarzglas zeigt die Erscheinung nicht. Mittels der Fluorwasser-

[49]) Liebigs Ann. Chem. 1907. Bd. 351, S. 426.
[50]) D. Mechan.-Ztg. 1910, S. 41.

stoffsäure wird es im allgemeinen leicht gelingen, an einer passenden Stelle so viel Glassubstanz in Lösung zu bringen, daß darin Borsäure, Kalium, Natrium, Blei, Antimon, Kieselsäure, Barium, Eisen, Zink, Aluminium, Calcium und Magnesium gesucht werden können.

Ein einfaches Verfahren zur Ausführung von Fällungsreaktionen teilt Riesenfeld in der 2. Auflage seines anorganisch-chemischen Praktikums[51]) mit: man läßt zuerst die Probe, hierauf das Reagens in eine Glascapillare aufsteigen und beobachtet die Veränderungen an der Berührungsstelle. Wahrscheinlich hat diese Arbeitsweise den Zweck, die Verdunstung einzuschränken, die sonst bei sehr kleinen Tropfen die Beurteilung erschweren kann. Zur Aufschließung solcher Silicate, welche mikrochemisch auf Alkalien geprüft werden sollen, empfiehlt R. Canaval[52]) das Schmelzen mit Bleioxyd, welches bekanntlich auch in der Makroanalyse[53]) gute Dienste leistet. Man mischt das feingepulverte Mineral mit dem gleichen Volumen Aufschließungsmittel und schmilzt das Gemenge mittels einer rein blauen Lötrohrflamme am Aluminiumlöffelchen oder auf einer Graphitunterlage zu einer Kugel zusammen. Hierauf wird gepulvert, mit Salpetersäure aufgenommen, durch Räuchern mit Schwefelammon von Blei und den anderen Schwermetallen befreit und das Filtrat von den Sulfiden nach Vertreibung der Ammonsalze weiter geprüft. — Käufliche Glätte ist wegen ihres Alkaligehalts unbrauchbar, der Verf. benutzt Bleicarbonat, welches durch Einwirkung von Kohlensäure auf fein granuliertes Probierblei gewonnen wird. Weiter ist eine Arbeit von S. Keisermann[54]) zu erwähnen, welche sich mit der Chemie der Portlandzemente beschäftigt. Verf. benutzt zu deren Studium einige Färbereaktionen, wie solche teilweise auch schon von H. Behrens u. a. in der Mikrochemie verwertet worden sind. Da aber die bekannten Reaktionen dieser Art für den vorliegenden Zweck nicht genügten, mußte eine systematische Prüfung vorgenommen werden, durch die erstens solche Farbstoffe

[51]) Leipzig 1910.
[52]) Ztschr. prakt. Geologie 1910. Bd. 18, S. 460.
[53]) Jannaschs Leitfaden d. Gew.-Anal., Leipzig, 1904. S. 342.
[54]) Kolloidchem. Beihefte I. Heft 12, S. 423. Ueber die Mikrochemie der Zemente, siehe auch Ambronn. Tonindustrie-Ztg. 1909, Bd. 33, Nr. 28; Stern, Ber. d. chem. Ges. 1908, S. 1742.

ausfindig zu machen waren, welche Tonerde in alkalischer Lösung anfärbten, zweitens solche, welche Kieselsäure neben Tonerde zu erkennen erlaubten, und drittens solche, welche zum Nachweis von Kalk brauchbar waren. Aus einigen hundert herangezogenen Farbstoffen wurden schließlich die folgenden als hervorragend geeignet erkannt: *a)* Methylenblau in essigsaurer Lösung für flockige Kieselsäure oder für solche Silicate, welche durch Säuren leicht zersetzt werden; *b)* Safranin in saurer und alkalischer Lösung für Kieselsäure; *c)* alkoholisches Anthrapurpurin für Kalk; *d)* Patentblau in alkalischer Lösung für Tonerde.

Natürlich sind die Reaktionen nur mit Rücksicht auf die speziellen Verhältnisse der Untersuchung ausgearbeitet, und sie haben deshalb auch zunächst nur für diese Geltung. Es ist ja z. B. anzunehmen, daß die Reaktion mit Anthrapurpurin nicht bloß mit Kalk, sondern auch mit anderen Basen gelingt, und ähnliches dürfte wohl auch teilweise für die übrigen Farbstoffe angenommen werden. Die interessanten Ergebnisse der Arbeit gehören nicht in den Rahmen unseres Berichtes.

Mehrfach wurden Reaktionen, welche sich in der Makroanalyse bewährt haben, unserem Arbeitsgebiet dienstbar gemacht, z. B. der Nachweis der Salpetersäure mittels Nitron nach Visser[55]). Die Anwendung dieser Base erfordert aber insofern Vorsicht, als auch viele andere Säuren mit ihr schwerlösliche Verbindungen geben. Der Verf. erwähnt als solche die Säuren: HNO_2, $HClO_3$, $HClO_4$, $C_2H_2O_4$, Salicylsäure und *o*-Sulfaminobenzoesäure. — Auf einige kleinere Arbeiten sei nur kurz verwiesen[56]). Auf die zahlreichen mikrographischen Arbeiten kann ebenfalls nicht eingegangen werden.

2. Organische Stoffe. Auf dem Gebiete der organischen Mikroanalyse habe ich nicht viel Neues anzuführen, wenigstens sind besondere Arbeiten solcher Art nur in beschränkter Zahl vorhanden. Gewiß ist manches, was sich trefflich verwerten ließe,

---

[55]) Chem. Zentralbl. 1907 [I], S. 302; Chem.-Ztg. 1911, S. 145; Chem.-Ztg. Rep. 1909, S. 245, 321.

[56]) Pozzi-Escot, ebenda 1907 [II], S. 1355, 1356; 1909 [II], S. 656, 753; Bradley, ebenda 1906 [II], S. 1873.

in größeren Veröffentlichungen eingestreut[57]). Es ist aber einfach unmöglich, einen Bericht zusammenzustellen, welcher alle derartigen Beobachtungen umfaßte. — Ich wage nicht zu entscheiden, ob der Grund für die geringe Produktion auf dem in Rede stehenden Gebiete im mangelnden Bedürfnis liegt oder vielleicht darin, daß sich die H. Behrens'schen Reaktionen gerade in der organischen Chemie noch wenig eingebürgert haben oder vielleicht in irgend einem anderen Umstand. Jedenfalls darf auch an dieser Stelle betont werden, daß sich viele gebräuchliche Reaktionen zu Mikroreaktionen umarbeiten lassen, und zwar gilt dies nicht nur für die von Behrens bevorzugten kristallinischen Ausscheidungen, sondern auch für Färbungs- und Fluorescenzerscheinungen. Wenn wir von den Arbeiten der mineralogischen, botanischen und zoologischen Richtung absehen, über welche mir ein Bericht nicht zusteht, so sind außer den schon behandelten Arbeiten von Kley und Bolland die folgenden zu erwähnen.

Wilh. Ostwald hat in dem ersten Teile seiner ikonoskopischen Studien[58]) einige mikrochemische Reaktionen angegeben, welche zwar nur teilweise auf chemische Individuen Bezug haben, wegen ihres allgemeinen Interesses aber doch erwähnt werden müssen. So wird eine frisch dargestellte, verdünnte wässerige Lösung von Methylviolett als Reagens auf trockenes Oel empfohlen, worunter erhärtetes Lein-, Mohn- oder Nußöl zu verstehen ist. Methylenblau und Malachitgrün verhalten sich dem genannten Farbstoff ähnlich. Harze, Leim und andere stickstoffhaltige Bindemittel, endlich auch die Fasern von Leinwand, Hanf und Baumwolle werden — wie ja wesentlich schon bekannt — durch das Reagens nicht gefärbt. Hingegen erkennt man Gelatine mittels einer ebenfalls sehr verdünnten Lösung von Säuregrün, der man passend etwas Salzsäure und Alkohol zusetzt; sollen Säuren vermieden werden, so wird Jodeosin benutzt. Dem Leim analog verhält sich Eiweiß und Casein; zur Trennung der beiden dienen die Löslichkeitsverhältnisse. Eiweiß kann in einer Menge von 0,00001 mg nachgewiesen werden. — Eine Arbeit mehr

[57]) Z. B. die schönen Kristallisationen von Chlorophyll und seinen Derivaten (Willstätter), das Verhalten des Cholinchlorplatinats (M. Kauffmann und D. Vorländer), manche Perchlorate K. A. Hofmanns usw. usw.

[58]) Preuß. Akad.-Ber. 1905 [I], S. 167.

botanisch-chemischen Inhalts hat Raciborski veröffentlicht[59]). Sie betrifft Reaktionen von Proteiden, Aminosäuren, Phenolen, Pyrrol, Indol, Skatol. — Reaktionen für eine große Zahl von organischen Basen enthält eine Veröffentlichung von A. Bolland[60]); sie umfaßt im ersten Teil die folgenden Gruppen, bezw. Verbindungen: I. Amine: Methyl-, Dimethyl-, Trimethyl-, Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Propyl-, Amyl-, Hexylamin, Neurin; II. Diamine: Aethylen- und Penthamethylendiamin: III. Hydramine: Cholin und Betain; IV. Guanidine: Methylguanidin: V. Aminosäuren: Aminovaleriansäure; VI. Pyridinderivate: Parvolin. Die Reaktionen beziehen sich auf die konzentrierten wässrigen Lösungen der weinsauren Salze. Als Reagenzien kommen in Betracht: 1. Die Gruppenreagenzien der Alkaloide; 2. Gruppenreagenzien derjenigen Klassen, zu welchen die fragliche Verbindung zufolge ihrer Kon-

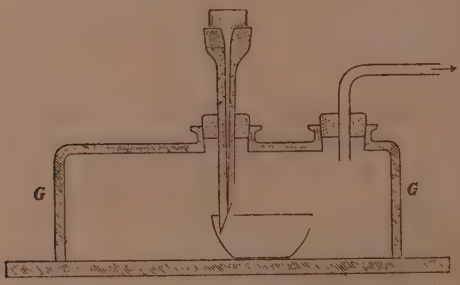


Abb. 3. Filtrierschälchen nach J. Donau nebst Saugvorrichtung.

stitution gehört; 3. Spezialreagenzien. Die Erkennungsformen werden nach den von H. Behrens und Schroeder van der Kolk angegebenen Gesichtspunkten beschrieben, viele sind durch Abbildungen erläutert. Ich glaube, daß es trotz der großen Zahl von Reaktionen in manchen Fällen noch immer schwierig sein wird, bloß auf Grund der Kristallfällungen verwandte Basen von einander zu unterscheiden. — Im zweiten Teil werden die Reaktionen von einigen solchen Alkaloiden angegeben, welche von Behrens nicht oder nur unvollständig berücksichtigt worden

[59]) Anz. der Krakauer Akad. d. Wissensch. 1906. S. 553.
[60]) Monatsh. Chem. 1908. Bd. 29. S. 965.

sind, z. B. Pilocarpin, Piperidin, Coniin, Conhydrin, Pseudoconhydrin, Hyoscin, Cornutin, Emetin, Solanin u. a. Ueber den dritten Teil, welcher sich mit den Brechungsindizes beschäftigt, ist schon oben berichtet worden. — Auf eine kleinere Abhandlung sei wieder nur kurz verwiesen[61]).

B. Quantitativer Teil. Auf der Salzburger Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte hat O. Brill mitgeteilt, daß das Sammeln sehr kleiner Niederschlagsmengen im Ramsay'schen Laboratorium unter Anwendung von Quarzcapillaren geschehen, welche zentrifugiert werden. Näheres ist darüber bisher meines Wissens nicht bekannt geworden. Bei den Bemühungen, die Mikrowage der quantitativen Analyse dienstbar zu machen, hat sich die Notwendigkeit der Konstruktion passender Filter ergeben. Die betreffenden Versuche sind teils von mir und J. Donau[62]), teils von letzterem allein mitgeteilt worden. Zuerst verwendeten wir Papierfilter; ein solches „Mikrofilter" ist ein kreisrundes Scheibchen von 6—8 mm Durchmesser, dessen Rand man einfettet und das man auf eine dickwandige, oben eben geschliffene Capillare, die „Filtriercapillare", auflegt. Zur Fällung dienen Gefäßchen von 1—3 ccm Inhalt. Das Filtrieren geschieht unter Anwendung eines Aspirators, das Veraschen und Wägen der Filter nach ihrer Umhüllung mit tarierter Platinfolie. Neuerdings verwendet J. Donau[63]) Platinmohr- oder Asbestfilter. Er verfertigt sich durch eine einfache Preßoperation ein Schälchen aus Platinfolie, dessen Boden siebartig durchlöchert ist (Abb. 3). Es wiegt (event. samt Deckel) etwa 20 mg und kann daher auch auf der Nernstwage austariert werden. Die weitere Behandlung ist etwa die eines Goochtiegels, von dem es sich im Prinzip nicht unterscheidet. Niederschläge werden nur dann geglüht, wenn dies unbedingt notwendig ist, sonst erhitzt man sie in einem improvisierten Trockenschränkchen (Eprouvette), wo sich die Gewichtskonstanz sehr schnell einstellt. Donau ist damit beschäftigt, alle wichtigen gravimetrischen Bestimmungen dieser Art durchzuprobieren; die bisherigen Analysen haben nach Erlangung der erforderlichen

---

[61]) Weehuizen: Chem. Zentralbl. 1906 [II], S. 1628.

[62]) Monatsh. Chem. 1909, Bd. 30, S. 745.

[63]) Monatsh. Chem. 1911, Bd. 32, S. 31.

Uebung selten Fehler von mehr als einem halben Prozent ergeben (in der Regel waren sie weit geringer), eine größere Genauigkeit wird man wohl kaum garantieren können.

In dem schon erwähnten zusammenfassenden Vortrag über forensische Chemie berichtet M. Dennstedt (l. c.) über quantitative Bestimmungen, bei welchen die Grenze der Wahrnehmbarkeit bestimmter Reaktionen in sinnreicher Weise ausgenutzt wird. Das Prinzip besteht darin, daß man gewöhnliche, möglichst empfindliche, qualitative Reaktionen in Lösungen von bekanntem Gehalt in einer Verdünnung anstellt, die eben noch die deutliche Wahrnehmung der charakterischen Erscheinung gestattet. Man wiederholt dann die Reaktion mit der fraglichen Lösung, indem man diese durch Zusatz abgemessener Mengen Wasser auf die gleiche Deutlichkeit, nämlich die unterste Grenze der sicheren Wahrnehmbarkeit, einstellt. — Arbeitet man in engen Reagensgläsern von gleichem Durchmesser mit Flüssigkeitsmengen nicht unter 1 ccm und benutzt man nur Farbreaktionen oder schleimige Fällungen, so sind — mit Rücksicht auf die Einfachheit des Verfahrens — die Resultate von überraschender Genauigkeit. Bei Trennungen können die elektrolytischen Methoden unschätzbare Dienste leisten. — Eine Arbeit von N. Voorhoeve[64]), welche sich mit Kalkbestimmungen im Blut beschäftigt, sei schließlich nur kurz erwähnt, da es sich nicht um quantitative Analysen im gewöhnlichen Sinne des Wortes handelt.

Referate.

A. Lauff: Tetralin als Reagens auf Mangan. Chem. Ztg. 1923, 47, 115.

Kleine Mengen Mn (bis 0,0012 g) in Litophon lassen sich durch Tetralin nachweisen; wenn man eine Probe mit Tetralin versetzt und auf dem Wasserbade abdunstet, so entsteht eine Rosafärbung. Diese Farbreaktion führt Verf. auf die reduzierenden und zugleich sauerstoffübertragenden Eigenschaften des Tetralins zurück. Ob diese Reaktion Mangan-spezifisch ist, wird nicht angegeben.

Fr. Feigl.

---

[64]) Ztschr. Biochemie 1911, Bd. 30, S. 195.

J. M. Kolthoff: Nachweis und kolorimetrische Bestimmung von HCN als Rhodanid. Z. f. anal. Ch. 63, 188, 1923.

Cyanide lassen sich in neutraler und alkalischer Lösung durch Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$, in Rhodanid überführen und dadurch mittels der Fe (III)-Farbreaktion indirekt nachweisen.

Die zugrunde liegenden Umsetzungsgleichungen sind (S. A. Kurtenacker und A. Fritzsch, Z. f. anorg. Ch. 117. 202, 262, 1921):

$$Na_2S_4O_6 + 3\,NaCN + H_2O = NaCNS + Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + HCN$$
$$Na_2S_4O_6 + NaCN + 2\,NaOH = NaCNS + Na_2S_2O_3 + Na_2SO_3 + H_2O$$

Verf. stellt $Na_2S_4O_6$ durch Umsetzung von $Na_2S_2O_3$ mit alkohol. Jod dar und verwendet eine 1%ige Lösung.

5—10 cm³ der zu prüfenden Lösung versetzt man mit 1 cm³ einer 1%igen $Na_2S_4O_6$ Lösung und 5 Tropfen NH^3, und erwärmt 5 Min. bei 50—55° auf dem Wasserbade (höheres Erhitzen ist zu vermeiden). Nach dem Erkalten wird mit 2 cm³ 4n HNO_3 angesäuert und auf gebildetes CNS' mit 3 Tropfen n $FeCl_3$ geprüft.

Bei Verwendung von 10 cm³ Flüssigkeit lassen sich 1 mg CN im Liter nachweisen; die Empfindlichkeit läßt sich durch Vergleich mit einer Blankolösung bis auf 0,3 mg/L steigern. Auf diese Weise lassen sich auch geringe CN-Mengen kolorimetrisch bestimmen. Fr. Feigl.

H. Müller: Eine titr. Mikromethode zur Bestimmung des Natrium. Helv. chim. acta, 6, 1152, 1923.

Natrium wird als in 30% alkoholunlösliches Na-Pyroantimoniat gefällt und als Sb volumetrisch bestimmt. Der jodometrischen Bestimmung von Sb (V) liegt nachstehende Gleichung zugrunde:

$$Sb_2O_5 + 4\,HJ = Sb_2O_3 + 2\,H_2O + 2\,J_2.$$

Die Sb-Bestimmung nach Weller (Ann. 213, 364, 1882) erfordert Abdestillation des freigemachten Jod, da ohne Destillation häufig Nachblauung eintritt (Knorre, Z. angew. Ch., 1888, 156, siehe auch Kolb und Formhals, Z. f. anorg. Ch. 58, 189, 202, 1908). Verf. stellt fest, daß eine Jodtitration auch ohne vorhergehende Destillation zum Ziele führt, wenn eine bestimmte Konzentration in HCl und KJ eingehalten wird, HCl soll 7—9%ig sein, die KJ-Menge soll nicht größer sein, als die 4-fache von der Theorie geforderte.

Mikro-Na-Bestimmung im Serum oder Plasma:

0,1 cm³ Serum oder Plasma wird auf 1 cm³ mit H_2O verdünnt, 1 cm³ $K_2H_2Sb_4O_7$ Lsg. hinzugefügt und tropfenweise mit 0,4 cm³ 95% Alkohol versetzt. Nach 2 Stunden Stehen wird zentrifugiert und mittels einer Kapillare, die über dem Ndg stehende Flüssigkeit abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 2 cm³ 30%ig. Alkohol aufgewirbelt, zentrifugiert, abgesaugt und diese Reinigung 2 mal wiederholt. Hierauf wird der zentrifugierte Ndg. durch Erwärmen auf 80—100° von Alkohol befreit.

Für jedes mg Na wird 1 cm³ 2%ig KJ, sowie 1 cm³ HCl + 2 cm³ H_2O hinzugefügt und nach 10 Min. das freigemachte Jod mit 0,01 n $Na_2S_2O_3$ abtitriert. Die Zahl der cm³ $Na_2S_2O_3$ mit 0,115 multipliziert ergibt die mg Na. Normalerweise sind in 0,1 cm³ Serum 0,3—0,4 mg Na enthalten; demnach genügt auch bei einem höheren Na-Gehalt ein Zusatz von 1 cm³ 2%ig KJ, ohne daß ein Nachblauen bei der Titration zu befürchten ist. Eine Enteiweißung des Serums vor der mikrochemischen Na-Bestimmung ist unnötig. Fr. Feigl.

Bücherschau.

Der Gebrauch von Farbenindikatoren von **J. M. Kolthoff**, 2. Aufl., **Springer**, Berlin 1923.

Die Lehre von den Indikatoren bietet ein schönes Beispiel für die Vertiefung, die das Wesen analytischer Vorgänge erfuhr, indem man hier Erfahrungen der physikalischen Chemie in glücklicher Weise zur Anwendung brachte. War es ursprünglich die Wilhelm Oswald'sche Theorie, die zuerst Licht in diese Vorgänge auf ionentheorethischer Grundlage brachte, so fand diese Auffassung später durch A. Kantzsch eine Erweiterung, die besagt, daß auch chemische Umlagerungen innerhalb des Moleküls bei diesen Reaktionen eine besondere Rolle zu spielen berufen sind. Zum weiteren planmäßigen theoretischen Ausbau hat dann die Schrift von N. Bjerrum beigetragen, deren Inhalt jedem modern denkenden Analytiker bekannt sein muß. Hier wird neben den theoretischen Grundlagen das erstemal die Lehre vom Titrierungsfehler rechnerisch unter Anwendung der graphischen Methode erörtert. Es muß aber zugegeben werden, daß ein erfolgreiches Studium dieser Schrift, doch etwas weitergehende Vorkenntnisse bedingt, über die der praktische Analytiker nicht immer verfügen wird.

Aus dieser Erwägung heraus hat nun J. M. Kolthoff ein Büchlein verfaßt, in welchem die praktische Anwendung der Indikatoren in den Vordergrund gerückt ist, ohne jedoch auf die theoretischen Grundlagen zu vergessen. So wird der Inhalt dieses Büchleins leichter lesbar und allgemein verständlich, denn hier ist wirklich alles „mundgerecht" gemacht worden und es wird der Theorie ab ovo erklärt. Diese theoretischen Grundlagen behandeln das erste und letzte Kapitel, dann folgen die reine Indikatorenkunde und die Verwendung der Indikatoren in der Neutralisationsanalyse, wobei auf die Sulfonphtaleie nach Clark und Lubs, für die kolorimetrische Bestimmung von H-Ionenkonzentrationen besonders Bedacht genommen wird. Nebenher sei bemerkt, daß die Firma Merk nunmehr die bisher schwer erhältliche Zusammenstellung dieser Farbstoffe liefert, was für ihre vielfache Verwendung wertvoll ist. Das 5. Kapitel befaßt sich mit der praktischen Anwendung der kolorimetrischen Bestimmung der H-Ionenkonzentration und im 6. Abschnitt wird das wichtigste über die Indikatorpapiere gesagt. Wesentliche Aenderungen gegenüber der ersten Auflage konnte der Berichterstatter nicht finden, wohl aber wurden verschiedene Ergänzungen angebracht. Ludwig Moser.

Eigentümer, Herausgeber u. verantw. Redakteur: Ing. J. HELLMANN, Wien, XIX. Eroicagasse 19.
Buchdruckerei STEPHAN SZABO (verantwortl. Stephan Szabo), Wien, II. Leopoldsgasse Nr. 1.
Kommissions-Verlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse Nr. 21.